

Darstellung von Pyridazinen durch Cycloadditionen von Tetrazinen mit cyclischen und bicyclischen Systemen

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg**

**zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Alfred Thieret
aus Lichtenfels**

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1983

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter: Professor Dr. K. Geibel

Zweitberichterstatter: Professor Dr. R. Saalfrank

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 1979 bis Februar 1983 im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anleitung von Prof. Dr. K. Geibel, dem ich für seine Unterstützung durch wertvolle Anregungen und Diskussionen herzlich danke.

Herrn Prof. Dr. P. v. R. Schleyer danke ich für die
finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

A.	Allgemeiner Teil	1
1.	Einleitung	1
2.	Die Diels-Alder-Reaktion	2
2.1.	Allgemeines	2
2.2.	Normale Diels-Alder-Reaktion	7
2.3.	Neutrale Diels-Alder-Reaktion	10
2.4.	Inverse Diels-Alder-Reaktion	12
2.5.	Tetrazine als Dien-Komponenten bei der inversen Diels-Alder-Reaktion	16
B.	Eigene Arbeiten	32
1.	Reaktivität verschiedener Tetrazine und Alkene	32
2.	Reaktionen von Tetrazinen mit Cycloalkenen	35
2.1.	Reaktionen von Tetrazinen mit Sechsringalkenen	35
2.2.	Reaktionen von Tetrazinen mit Siebenringalkenen	43
2.3.	Reaktionen von Tetrazinen mit Achtringalkenen	57
3.	Reaktionen von Tetrazinen mit bicyclischen Alkenen	72
3.1.	Darstellung von Diazatriptycenen	72
3.2.	Reaktion von 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin mit Benzobarrelen	80
3.3.	Reaktionen von 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin mit bicyclischen Dienen	82
3.4.	Darstellung von Tetraazatriptycenen	89
3.5.	Versuche zur Darstellung von Hexaazatriptycen	113
C.	Zusammenfassung	126
D.	Experimenteller Teil	137
	Literatur	203

A. Allgemeiner Teil

1. Einleitung

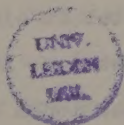
Die Arbeit hatte zum Ziel, Tetrazine - entsprechend einer inversen Diels-Alder-Reaktion - mit geeigneten Alkenen zur Reaktion zu bringen, wobei die meistens gebildeten Dihydropyridazinderivate zu Pyridazinen oxidiert werden sollten.

Im ersten Teil wurden Cycloalkene, insbesondere solche mit mehreren Doppelbindungen, mit Tetrazinen umgesetzt.

Es sollte unter anderem versucht werden, das erste Diels-Alder-Addukt von Cyclooctatetraen herzustellen. Allen bisher erhaltenen Addukten liegt nämlich das valenzisomere Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien zu Grunde.

Im zweiten Teil wurden bicyclische Systeme vom Bicyclo[2.2.2]octatrien-Typ mit Tetrazinen umgesetzt.

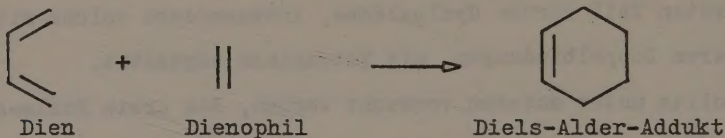
Hier sollten vor allem azaanaloge Triptycene, also Diaza-, Tetraaza- und Hexaazatriptycene hergestellt werden und die Eigenschaften dieser analogen Verbindungen untersucht und miteinander verglichen werden.



2. Die Diels-Alder-Reaktion /1-3/

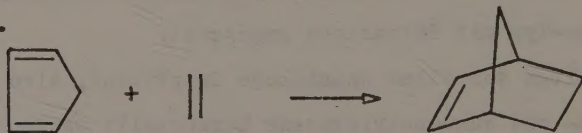
2.1 Allgemeines

Unter Diels-Alder-Reaktion versteht man die Anlagerung einer Doppelbindung oder Dreifachbindung (Dienophil) an ein Diensystem in 1.4 - Stellung unter Bildung eines Sechsringes.



Sowohl im Dien als auch im Dienophil können Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt sein.

Verwendet man cyclische Diene, so gelangt man zu überbrückten Verbindungen.



Für präperative Zwecke können thermische Diels-Alder-Reaktionen mit oder ohne Lösungsmittel in einem Temperaturbereich von 0 - 200° C durchgeführt werden. Auch katalytische und photochemische Diels-Alder-Reaktionen sind bekannt.

Thermodynamische, kinetische und stereochemische Aspekte spielen eine wichtige Rolle. Diels-Alder-Reaktionen sind reversibel und kinetisch von 2. Ordnung. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist gering.

Die Reaktivität sowohl des Diens als auch des Dienophils wird durch die Art der Substituenten in starkem Maß beeinflusst.

Die weitgehende Stereoselektivität der Diels-Alder-Reaktion läßt sich nur mit einem Synchronmechanismus erklären.

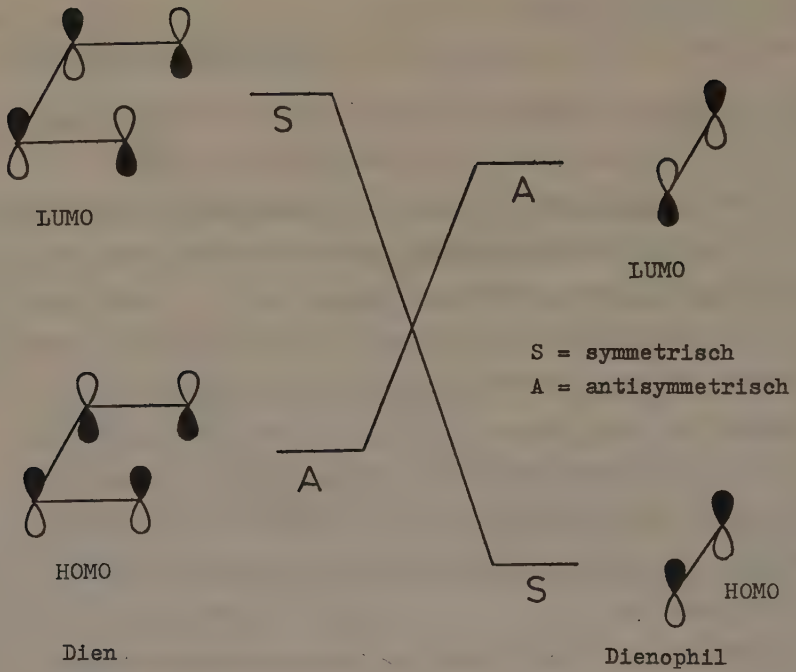
Die von Woodward und Hoffmann /4,5/ erarbeitete Theorie der Erhaltung der Orbitalsymmetrie ermöglicht Voraussagen über den Ablauf solcher Cycloadditionen.

Bei diesen Symmetriebetrachtungen ergibt sich eine Wechselwirkung zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (highest occupied molecular orbital = HOMO) des Dienophils und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital = LUMO) des Diens bzw. eine Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils.

Die HOMO-Energien erhält man aus den photoelektronenspektroskopisch bestimmten Ionisierungspotentialen der Diene bzw. Dienophile /6/.

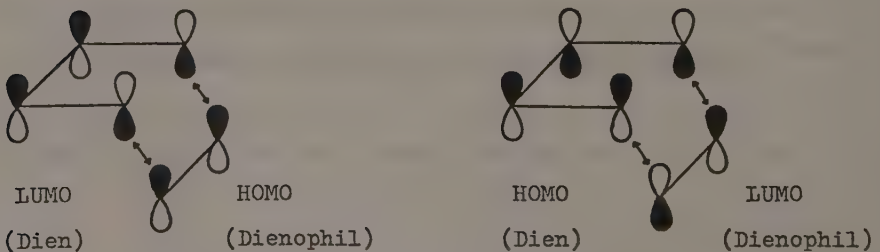
Die LUMO-Energien werden mit Hilfe der Elektronenaffinitäten /7/ bestimmt.

Für den einfachsten Fall einer Diels-Alder-Reaktion, der Reaktion zwischen 1,3-Butadien und Ethen, ergibt eine Betrachtung der Symmetrie dieser Orbitale bezüglich einer Spiegelebene m , die auf der Ebene des Moleküls senkrecht steht und das Molekül halbiert, das folgende Ergebnis:



Grenzzorbitalenergien für die Reaktion von 1,3-Butadien und Ethen /4,5/. Der ausgezogene Pfeil gibt die dominierende Wechselwirkung an.

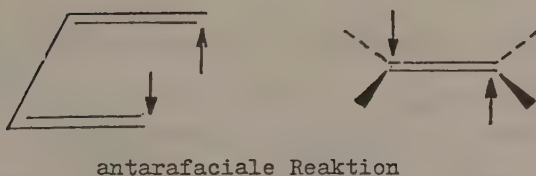
Im Übergangszustand ergibt die Wechselwirkung zwischen HOMO und LUMO der Komponenten jeweils eine positive Überlappung. Damit kommt es zur Ausbildung einer stabilen Bindung.



Bei der Cycloaddition zweier Komponenten bestehen zwei Möglichkeiten der Annäherung.

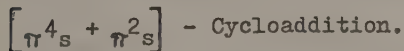
Als suprafacial bezeichnet man einen Prozeß, bei dem die gebildeten oder geöffneten Bindungen auf der gleichen Seite des reagierenden Systems liegen.

Als antarafacial bezeichnet man einen Prozeß, bei dem die gebildeten oder geöffneten Bindungen auf entgegengesetzten Seiten des reagierenden Systems liegen.



Bei der thermisch erlaubten Diels-Alder-Reaktion muß die Annäherung der π -Systeme sowohl im Dien als auch im Dienophil von der selben Seite aus - also suprafacial - erfolgen.

Deshalb bezeichnet man diese Reaktion exakt als



Elektronische Substituenten-Effekte bei Cycloadditionen lassen sich mit Hilfe des Modells der Wechselwirkung von Grenzorbitalen deuten, dessen Entwicklung auf Fukui zurückgeht /8-17/.

Sustmann /18-21/ wendete die Grenz-molekülorbital-Methode auf die Reaktivität der Diels-Alder-Reaktionen an und teilte diese Reaktionen in drei Typen von Cycloadditionen ein, entsprechend den relativen Positionen der Grenzorbitale der Reaktanden.

In der normalen Diels-Alder-Reaktion bildet die $\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ - und $\text{HOMO}_{\text{Dien}}$ -Wechselwirkung den dominierenden Stabilisierungsfaktor.

Bei der neutralen Diels-Alder-Reaktion sind die beiden HOMO - LUMO -Abstände gleich.

Für die inverse Diels-Alder-Reaktion wird die vorherrschende Wechselwirkung $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}-\text{LUMO}_{\text{Dien}}$.

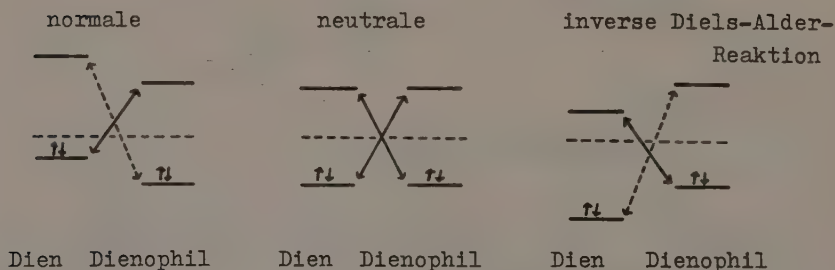


Abb. 1: Typen von Diels-Alder-Reaktionen nach dem Grenzorbital-Modell

2.2 Normale Diels-Alder-Reaktion

Die Reaktivität des Diens wird durch elektronenliefernde Gruppen ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$), die des Dienophils durch elektronenabziehende Gruppen ($-\text{CN}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$) erhöht (Alder-Regel).

Elektronenabziehende Gruppen erniedrigen die Energien der beiden Grenzorbitale des Dienophils (im Vergleich zu Ethen), während Donor-Substituenten die Energien beider Grenzorbitale erhöhen. Konjugierte Substituenten (z.B. Phenyl) komprimieren die Grenzorbitalabstände.

Für die Dien-Orbitalenergien werden dieselben Effekte beobachtet. Wegen des geringeren Abstandes $\text{LUMO}_{\text{Dienophil}} - \text{HOMO}_{\text{Dien}}$ ist der Stabilisierungseffekt der Wechselwirkung dieser beiden Grenzorbitale höher als der der Wechselwirkung $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}} - \text{LUMO}_{\text{Dien}}$ (großer Abstand).

Den reaktionsfördernden Einfluß einer Häufung der aktivierenden Substituenten im Dienophil zeigt ein auf kinetischen Messungen beruhendes Beispiel von Sauer /22/. Bei der Umsetzung von Cyclopentadien bzw. 9,10-Dimethylantracen mit verschiedenen Cyanethenen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in folgender Reihenfolge stark ab:

Tetracyanethen > Tricyanethen > 1,1-Dicyanethen (Vinylidencyanid) > 2-1,2-Dicyanethen (Maleinsäuredinitril) > Monocyanethen (Acrylnitril).

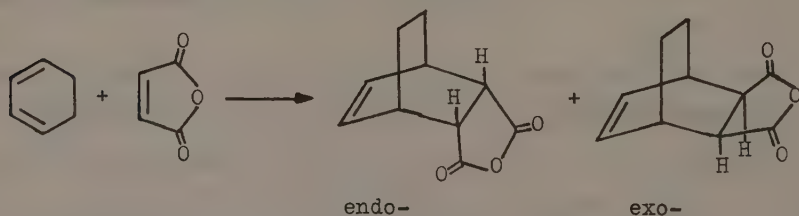
Je mehr Cyanogruppen sich am Ethen befinden, desto größer wird die Reaktivität des Dienophils, wobei das 1,1-substituierte Ethen eine 1000fach größere Reaktionsgeschwindigkeit besitzt als die 1,2-substituierte Verbindung.

Umgekehrt erhöhen elektronenliefernde Substituenten die Energien der beiden Orbitale des Dienophils. Dies hat eine Destabilisierung des Übergangszustandes bei der Reaktion mit einem Dien zur Folge.

Viele kinetische Studien bestätigten diese Gesetzmäßigkeiten /23-25/. So nehmen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von 1,3-Diphenylisobenzofuran mit substituierten Styrolen $R-C_6H_4-CH=CH_2$ ($R=p-NO_2$, $m-NO_2$, $p-Cl$, H , $m-CH_3$, $p-OCH_3$, $p-N(CH_3)_2$) in der angegebenen Reihenfolge ab /26/.

Verwendet man als Diene cyclische Verbindungen, so können bei der Cycloaddition zwei verschiedene Produkte entstehen: endo-Addukt bzw. exo-Addukt.

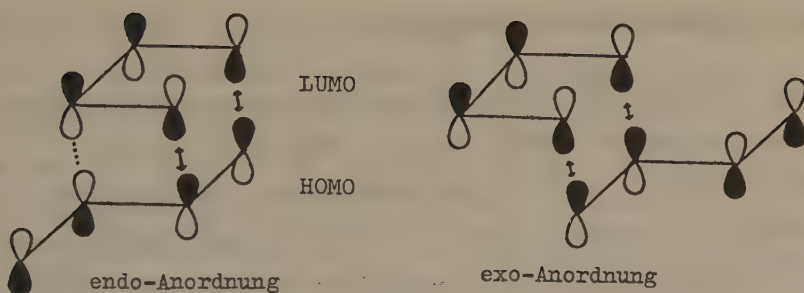
Für die Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Cyclohexadien mit Maleinsäureanhydrid würde sich ergeben:



In den meisten Fällen überwiegt das endo-Addukt.

Nach Woodward und Hoffmann /27/ kann die Bevorzugung der endo-Addition durch eine Wechselwirkung im Übergangszustand eines nicht an der Adduktbildung beteiligten Atomorbitals des Dienophils mit einem Atomorbital des Diens erklärt werden.

Für Cyclopentadien als Dien-Komponente ergibt sich /28/ :



Diese sekundäre Wechselwirkung der beiden Orbitale (durch gepunktete Linie angedeutet) bewirkt eine Energiesenkung des Übergangszustandes. Sie ist allerdings nur bei der endo-, nicht aber bei der exo-Anordnung wirksam.

Hierdurch entsteht also überwiegend das thermodynamisch weniger stabile endo-Addukt (kinetisch kontrollierte Reaktion). Das exo-Addukt ist zwar stabiler, seine Bildung erfordert aber eine höhere Aktivierungsenergie (thermodynamisch kontrolliertes Produkt).

Während zum Beispiel bei der Reaktion von 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon mit Cyclopentadien (hier Dienophil-Komponente) nur das endo-Addukt gebildet wird, entstehen bei der Reaktion des Dienons mit Cyclopenten (hier ist keine sekundäre Wechselwirkung möglich) zwei Isomere (exo und endo) im Verhältnis 1:1 /29/.

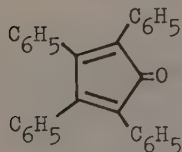
2.3. Neutrale Diels-Alder-Reaktion

Hier sind beide HOMO-LUMO-Abstände von vergleichbarer Größenordnung und müssen deshalb beide berücksichtigt werden.

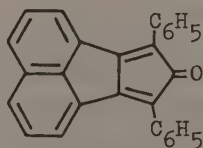
Das Bemerkenswerte bei diesem Reaktionstyp ist, daß sowohl elektronenziehende als auch elektronenliefernde Substituenten in Dien oder Dienophil eine Reaktionssteigerung hervorrufen.

Für eine Reihe von Cycloadditionen wurden die durch MO-Berechnungen gemachten Voraussagen durch kinetische Messungen bestätigt und diese Reaktionen als neutrale Diels-Alder-Reaktionen klassifiziert /30-35/.

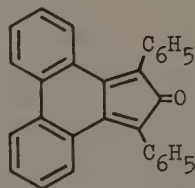
Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon), Acecyclon, Phencyclon und Tetrachlor-o-benzochinon reagieren mit verschiedenen substituierten Styrolen $R-C_6H_4-CH=CH_2$ in einer neutralen Diels-Alder-Reaktion, wobei sowohl Elektronendonoren ($-CH_3$, $-OCH_3$, $-NMe_2$) - als auch Elektronenakzeptorgruppen ($-NO_2$, $-Cl$) die Reaktion beschleunigen. Die kleinste Reaktionsgeschwindigkeit besitzt die Reaktion mit dem unsubstituierten Styrol.



Tetracyclon



Acecyclon



Phencyclon

Durch Einführung elektronenanziehender Substituenten kann man - entsprechend den theoretischen Voraussagen - einen Übergang von Typ I zu Typ II oder Typ III erreichen.

Während Pentacen noch Typ I (normale Diels-Alder-Reaktion) angehört, verschieben zwei Chloratome in den Positionen 6 und 13 die Reaktion zum Typ II (neutrale Diels-Alder-Reaktion).

Anthracen wird durch zwei Nitrogruppen in 9,10-Stellung von Typ I zu Typ III (inverse Diels-Alder-Reaktion) umgepolt.

2.4. Inverse Diels-Alder-Reaktion

Gegenüber der normalen Diels-Alder-Reaktion kehren sich die Verhältnisse bei der inversen Diels-Alder-Reaktion um. Hier begünstigen elektronenanziehende Gruppen im Dien und elektronendrückende Substituenten im Dienophil die Reaktion. Durch die Elektronenakzeptorgruppen im Dien wird das LUMO-Energieniveau abgesenkt und die $\text{LUMO}_{\text{Dien}} - \text{HOMO}_{\text{Dienophil}}$ -Wechselwirkung wird zum dominierenden Stabilisierungsfaktor.

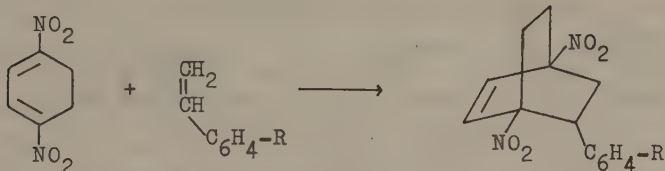
Bachmann und Deno /36/ diskutierten bereits 1949 die mögliche Existenz einer inversen Diels-Alder-Reaktion, fanden aber kein geeignetes Beispiel.

Sauer /37/ zeigte dann erstmals durch kinetische Messungen, daß die Umsetzung des elektronenarmen Hexachlorcyclopentadiens mit substituierten Styrolen einer inversen Diels-Alder-Reaktion entspricht. Die Geschwindigkeitskonstante war gegenüber dem unsubstituierten Styrol beim p-Methoxystyrol größer und beim p-Nitrostyrol kleiner. Auch die geringe Additionsneigung gegenüber Maleinsäureanhydrid (sehr kleine Geschwindigkeitskonstante im Vergleich zum unsubstituierten Cyclopentadien), die Nichtreaktion mit Tetracyanethen, sowie die große Reaktionsbereitschaft gegenüber Cyclopentadien weisen das Hexachlorcyclopentadien als elektrophiles Dien aus.

Analoge Ergebnisse brachten kinetische Studien von Hexachlorcyclopentadien mit Vinylethern /38/.

1,4-Dinitrodiene gehen als extrem elektronenarme Diene ebenfalls inverse Cycloadditionen ein /39/.

1,4-Dinitro-1,3-cyclohexadien reagiert mit substituierten Styrolen in Xylol zu 1,4-Dinitro-5-phenylbicyclo[2.2.2]oct-2-en-Derivaten /40/.



Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in folgender Reihenfolge der Substituenten zu:

R: H < p-Cl < p-Br < p-CH₃ < p-OCH₃.

9,10-Dinitroanthracen reagiert ebenfalls mit Styrol oder Inden in der erwarteten Weise.

Es war in dieser Arbeit auch geplant substituierte Furane sowohl als Dien- wie als Dienophil-Komponente einzusetzen. Verbindungen wie 2,5-Dinitrofuran sollten als elektronenarme Diene, Substanzen wie 2-Nitro-5-piperidinofuran als Dienophile dienen.

Wegen der enormen Hautaggressivität dieser Verbindungen - der Bearbeiter bekam einen starken Hautausschlag mit Blasenbildung - wurde von einer weiteren Verwendung dieser Stoffe abgesehen.

Die 1,4-Cycloaddition von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen an nucleophile Olefine wie Vinyl ether oder Enamine ist ebenfalls eine typische inverse Diels-Alder-Reaktion.

Die Reaktion wird also durch die Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Olefins, welches als Donor wirkt, und dem LUMO der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung, die als Akzeptor wirkt, bestimmt.

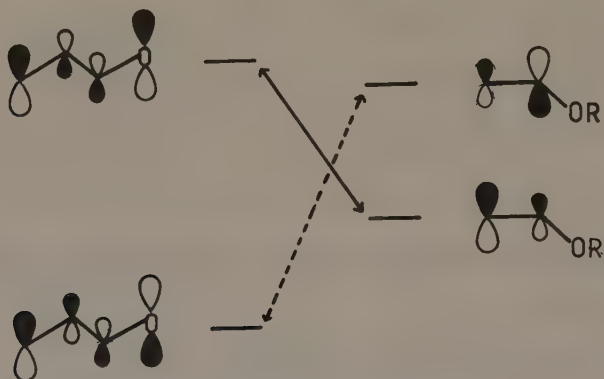
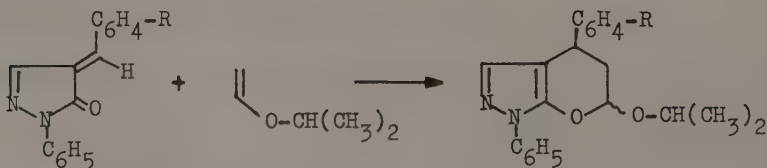


Abb. 2: Grenzorbitalenergien für die Reaktion von Acrolein und Vinylether /41/. Der ausgezogene Pfeil gibt die dominierende Wechselwirkung an.

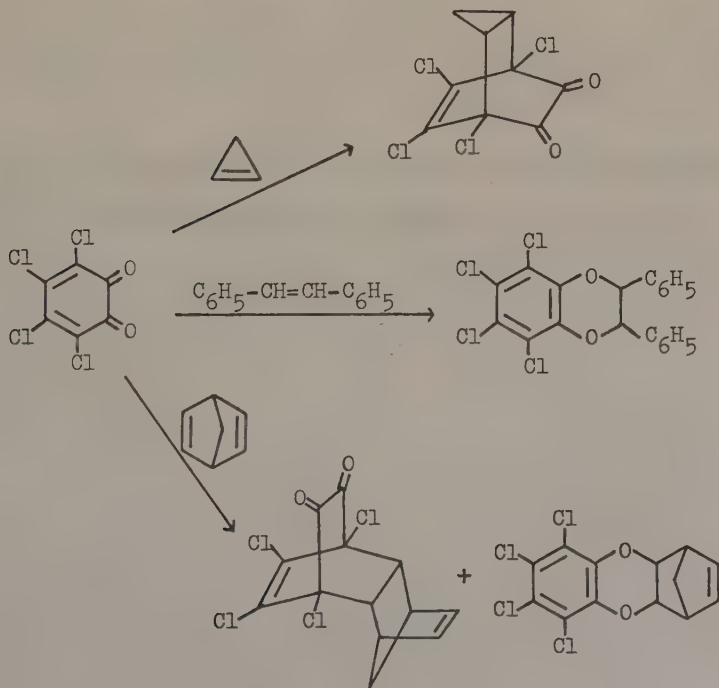
Kinetische Messungen für die Reaktion zwischen arylsubstituierten Zimtaldehyden ($R = m\text{-NO}_2, p\text{-Cl}, m\text{-Cl}, p\text{-CH}_3, p\text{-OCH}_3$) und Octylvinylether /42/ sowie für die Reaktion zwischen 4-Aryliden-5-pyrazolonen ($R = \text{NO}_2, \text{COOCH}_3, \text{Br}, \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) und Isopropylvinylether /43/ bestätigten die theoretischen Ergebnisse. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm in der angegebenen Reihenfolge ab.



o-Benzochinone enthalten zwei Diensysteme, das carbocyclische des Sechsrings, sowie das der 1,2-Diketogruppierung mit zwei Heteroatomen.

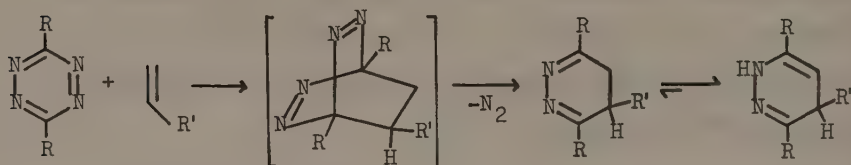
o-Benzochinone können deshalb in einer inversen Diels-Alder-Reaktion sowohl als Homodiene unter Bildung bicyclischer α -Diketone als auch als Heterodiene unter Bildung von Benzo-1,4-dioxinen reagieren.

Tetrachlor-o-benzochinon reagiert gegenüber Cyclopropen als Homodien /44/ und gegenüber Z-Stilben als Heterodien /45/, während gegenüber Norbornadien beide Reaktionsmöglichkeiten verifiziert werden /46/.



2.5. Tetrazine als Dien-Komponenten bei der inversen Diels-Alder-Reaktion

1,2,4,5-Tetrazine reagieren leicht mit einer Vielzahl ungesättigter Verbindungen wie Styrole, Butadiene, Acetylene, aliphatische und cyclische Olefine und Allene meist schon bei Raumtemperatur exotherm unter Stickstoffentwicklung.



Das Ende der Reaktion ist leicht am Verschwinden der rotvioletten Tetrazinfarbe erkennbar.

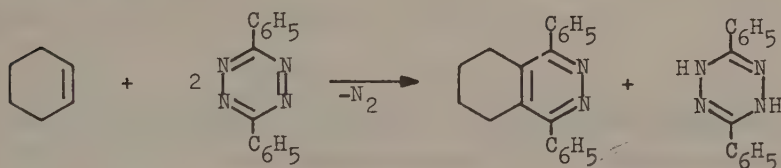
Es werden aber nicht wie erwartet die 1,2-Dihydropyridazine, sondern die 1,4-Dihydropyridazine gebildet, wie aus den IR- und NMR-Spektren ersichtlich ist.

Dabei erfolgt zunächst eine Addition des Dienophils an die 3,6-Positionen des Tetrazins unter Bildung eines Tetraazabicyclo[2.2.2]octadien-Systems, das nicht stabil ist und sofort Stickstoff abspaltet unter Bildung eines 1,2-Dihydropyridazins, welches zum 1,4-Dihydropyridazin isomerisiert.

Die Dihydropyridazine lassen sich leicht mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , p-Benzochinon oder - wie in dieser Arbeit - mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) zu den Pyridazinen oxidieren.

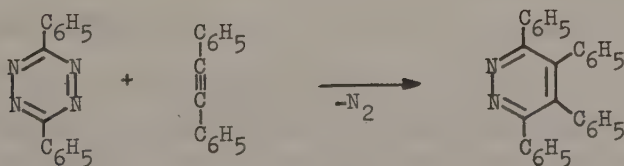
In einigen Fällen, besonders, wenn - wie bei weniger reaktiven Tetrazinen (z.B. 3,6-Diphenyltetrazin) - bei höherer Temperatur gearbeitet wird, wirkt das Tetrazin selbst als Oxidationsmittel und oxidiert das gebildete Dihydropyridazin zum Pyridazin, wobei es zum 1,4-Dihydropyridazin reduziert wird.

So wird bei der Umsetzung von Cyclohexen mit 3,6-Diphenyltetrazin in siedendem Toluol ausschließlich das entsprechende Pyridazin gebildet. Das 1,4-Dihydro-3,6-diphenyltetrazin als Reduktionsprodukt scheidet sich nach dem Erkalten als gelbe Substanz ab (siehe Teil B).



Verwendet man anstelle von Olefinen Acetylene, so werden bei der Umsetzung mit Tetrazinen sofort Pyridazine gebildet.

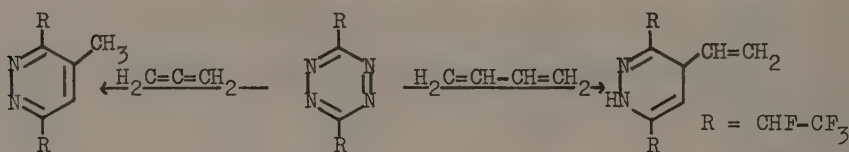
3,6-Diphenyltetrazin reagiert mit Diphenylacetylen in Toluol nach dreitägigem Erhitzen unter Rückfluß zum Tetraphenylpyridazin /47/.



Obwohl Tetrazine seit fast hundert Jahren bekannt sind /48,49/, erkannten erst Carboni und Lindsey im Jahre 1959 die enorme Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen gegenüber Olefinen.

Sie setzten die auf einfachem, aber ungewöhnlichem Weg - aus Perfluoralkenen (z.B. Hexafluorpropen) und Hydrazinhydrat sowie Oxidation der hieraus gebildeten Dihydotetrazine mit konzentrierter Salpetersäure - erhaltenen fluorierten 3,6-Bis-alkyltetrazine /50/ mit einer Reihe von Alkenen um /47/.

Neben einfachen Olefinen wie Styrol reagierten auch 1,2- und 1,3-konjugierte Diene wie Allen und 1,3-Butadien.



Die Autoren stellten durch kinetische Versuche den inversen Charakter dieser Diels-Alder-Reaktionen fest.

So reagierte p-Methoxystyrol schneller mit 3,6-Diphenyltetrazin als Styrol, p-Nitrostyrol dagegen langsamer. Auf der anderen Seite zeigte das durch den elektronenabziehenden Effekt der Polyfluoralkylgruppen stark an Elektronen verarmte 3,6-Bis-(1,2,2,2-tetrafluorethyl)tetrazin eine höhere Reaktivität als 3,6-Diphenyltetrazin.

Eine der reaktivsten Dien-Komponenten mit inversem Elektronenbedarf ist das 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (Tetrazin I). Da es mit einfachen Alkenen in Methylenchloridlösung bereits bei Raumtemperatur unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung rasch reagiert, wurde diese Reaktion als quantitative titrimetrische Bestimmungsmethode für Olefine vorgeschlagen /51/.

Kinetische Messungen /52,53/ ergaben für die Reaktionen von 3,6-Diphenyltetrazin (bei 120°C in Nitrobenzol) und 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (bei 30°C in Dioxan) mit verschiedenen Alkenen die gleichen Ergebnisse, die schon Carboni und Lindsey qualitativ erhalten hatten.

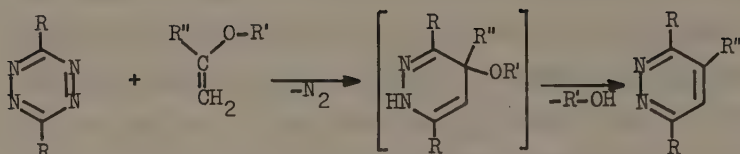
Olefine mit elektronendrückenden Substituenten erleichtern die Reaktion, während solche mit elektronenziehenden Substituenten die Reaktion erschweren (z.B. Acrylnitril) oder unmöglich machen (z.B. Maleinsäureanhydrid).

Bei den 3,6-disubstituierten Tetrazinen ergibt sich folgende Reihenfolge in der Reaktivität gegenüber Alkenen:



Da das 3,6-Bis(2,4-dinitrophenyl)tetrazin und besonders das 3,6-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)tetrazin das 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin hinsichtlich der Reaktivität erreichen oder gar übertreffen sollte, wurden in dieser Arbeit Versuche unternommen, diese Verbindungen herzustellen. Das 2,4-Dinitrobenzonitril ließ sich aber nach der Methode von Pinner /48/ nicht in den Iminoester überführen. Offensichtlich setzte der Elektronenzug der zwei Nitrogruppen die Reaktivität der Nitrilgruppe zu stark herab.

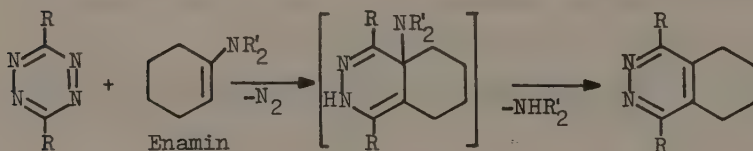
Elektronenreiche Olefine wie Enolether, Enolester, Ketenacetale und Enamine reagieren leicht mit Tetrazinen (mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin bei Raumtemperatur, mit 3,6-Diphenyltetrazin in siedendem Toluol) /54,55/.



Ethylvinylether: $R' = C_2H_5$, $R'' = H$

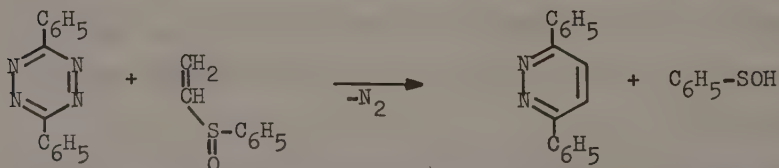
Vinylacetat: $R' = COCH_3$, $R'' = H$

Ketenacetal: $R' = C_2H_5$, $R'' = OC_2H_5$

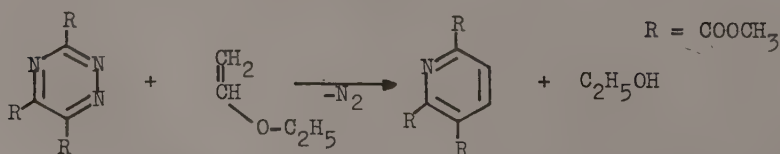


Hierbei ist die Dihydropyridazinstufe nicht faßbar, sondern es findet Aromatisierung zum Pyridazin unter Abspaltung von Alkohol, Carbonsäure bzw. Amin statt.

Auch bei der Umsetzung mit Phenylvinylsulfoxid erfolgt nach der Addition sofort Aromatisierung zum Pyridazin unter Abspaltung von Benzolsulfensäure /56/.



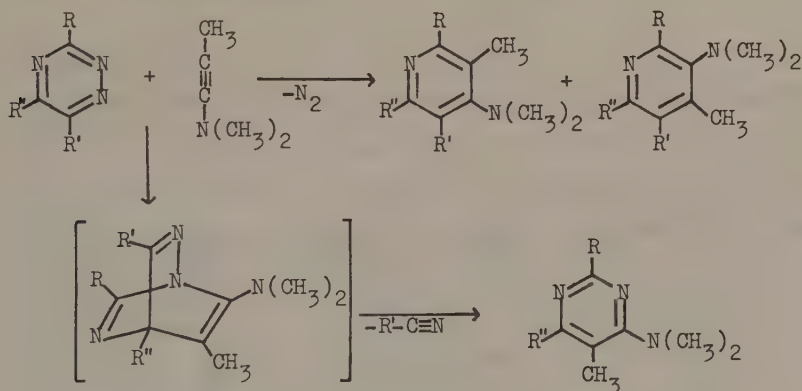
1,2,4-Triazine reagieren ebenfalls mit Enolethern, Enolestern, Ketenacetalen und Enaminen unter Abspaltung von Alkohol, Carbonsäure und Amin zu Pyridinen /57-59/.



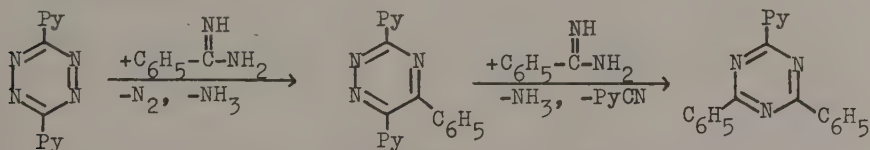
Ungewöhnlich reagieren die Inamine mit 1,2,4-Triazinen /60-62/.

Je nach den Substituenten der Triazine werden entweder ausschließlich Pyrimidine oder Gemische von Pyrimidinen und Pyridinen gebildet.

Bei der Pyridinbildung erfolgt die Addition des Dienophils an das Triazin in den 3,6-Positionen, anschließend wird Stickstoff abgespalten. Die 2,5-Anlagerung liefert dagegen unter Abspaltung von Nitrilen Pyrimidine.



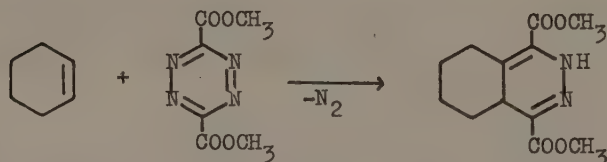
Bei der Reaktion von Benzamidin mit 3,6-Bis(2-pyridyl)tetrazin entstand neben dem erwarteten as-Triazin auch s-Triazin. Letzteres konnte wiederum nur durch 2,5-Addition von Benzamidin an as-Triazin entstanden sein /63/.



Sogar Pyridazine reagieren mit elektronenreichen Alkenen und Alkinen. Mit Ketenacetalen entstehen Benzole, mit Inaminen Benzole oder Pyridine /64,65/.

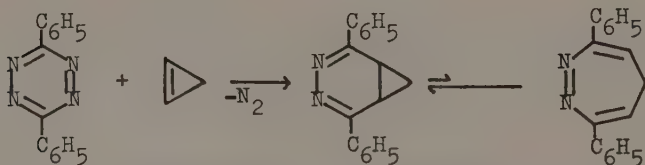
Eine ganze Reihe interessanter Reaktionen von Tetrazinen mit Cycloalkenen und Heterocyclen sind bekannt.

Die Umsetzung von Tetrazin I mit Cyclobuten, Cyclohexen, Cyclohepten und Cycloocten in Methylenchlorid liefert in exothermer Reaktion die entsprechenden Dihydropyridazine /51/, z.B.



Cyclopenten fällt insofern aus der Reihe, als es gleich das entsprechende Pyridazin ergibt.

Cyclopropen reagiert mit 3,6-Diphenyltetrazin (Tetrazin II) zum 2,5-Diphenyl-3,4-diazanorcaradien /53,66-69/.

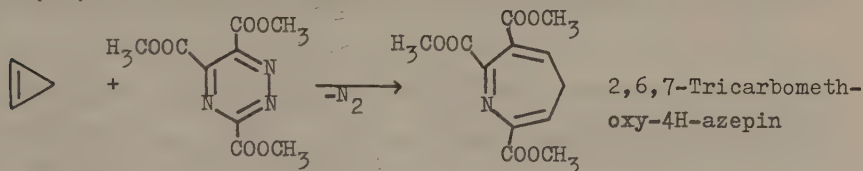


Sitzt in 7-Stellung ein Substituent, so können sich die beiden dann möglichen Isomere ineinander umwandeln. Dies spricht für ein Gleichgewicht mit dem 3,4-Diazatropiliden /70,71/. Das Gleichgewicht liegt jedoch - wie das NMR-Spektrum zeigt (keine olefinischen Protonen) - ganz auf der Seite des Diazanorcaradiens.

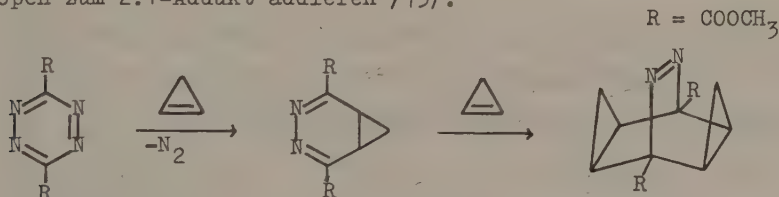
Durch Thermolyse oder Photolyse erhält man aber aus dem 3,4-Diazanorcaradien über Valenzisomerisierung und 1.5-Wasserstoffverschiebungen das 4H-1,2-Diazepin /72,73/.

Ist dagegen nur ein Stickstoff enthalten, so liegt das Gleichgewicht - ebenso wie beim stickstofffreien Grundkörper - ganz auf der Seite des Tropilidens.

Aus Cyclopropen und einem 1,2,4-Triazin entsteht somit ein Aze-pin /74/.

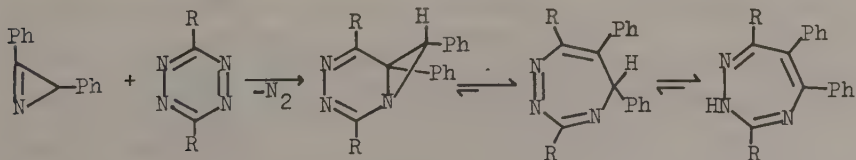


Setzt man Cyclopropen mit dem reaktiven Tetrazin I um, so kann das sich bildende 3,4-Diazanorcaradien ein weiteres Mol Cyclopropen zum 2:1-Addukt addieren /75/.



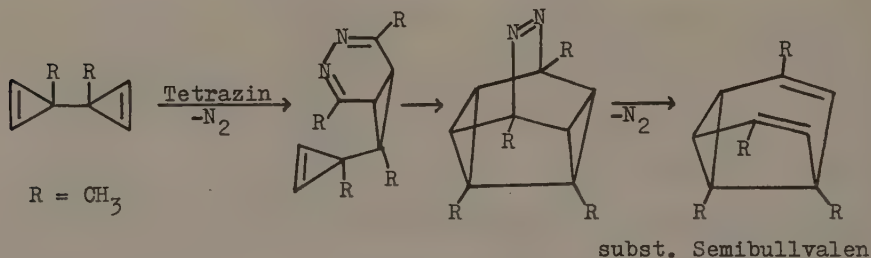
Die Photolyse dieser tetracyclischen Verbindung lieferte in Abhängigkeit vorhandener Substituenten Homotropilidene, Bis-homodewarbenzole und Bishomobenzole /76-78/.

Die Reaktion von Tetrazinen ($R = C_6H_5$, $COOCH_3$ oder 2-Pyridyl) mit substituierten Azirinen führt nach Valenzisomerisierung und 1.5-Wasserstoffverschiebung zu 2H-1,2,4-Triazepinen /79-81/.

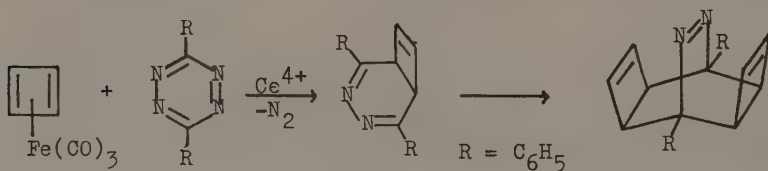


So sind durch Cycloadditionen von Triazinen bzw. Tetrazinen mit Dreiringen Azepine, Di- und Triazepine zugänglich.

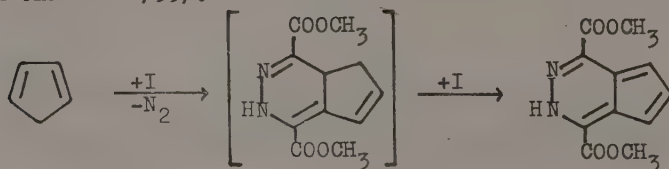
Semibullvalene kann man in einer Eintopfreaktion durch Umsetzung von 3,3'-Bis(3-methylcyclopropen) mit Tetrazinen ($R = \text{CH}_3$, C_6H_5 oder COOCH_3) über folgende Stufen erhalten /82/:



Cyclobutadien - aus dem Eisentricarbonyl-Komplex durch Oxidation mit Ce^{4+} hergestellt - reagiert in situ mit 3,6-Diphenyltetrazin zu folgendem exo, exo-Bisaddukt /83,84/:

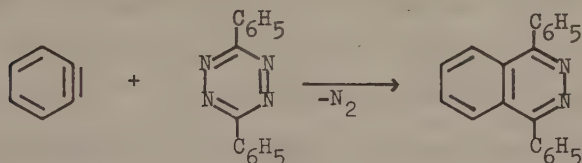


Das durch Cycloaddition von 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) und Cyclopentadien zu erwartende Dihydropyridazin ist nicht faßbar. Es wird aber nicht zum Pyridazin, sondern zu einem Fulven oxidiert /53/.

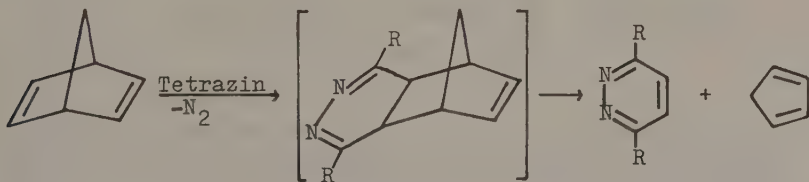


Das NH-Proton dieser dunkelroten Verbindung erscheint im NMR-Spektrum bei 11,7 ppm. Die Lage der olefinischen Protonen des Fünfrings bei 7,4 - 8 ppm zeugt vom Ringstrom des 10- π -Elektronensystems.

Tetrazine erweisen sich auch als gute Arin-Fänger. Die in situ Freisetzung von Dehydrobenzol aus dem Diazoniumbetain der Anthranilsäure in Methylenchlorid ergibt Phthalazine /53/.



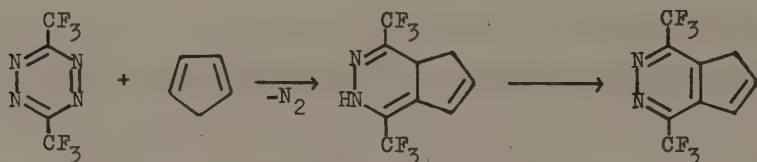
Bei der Umsetzung von Tetrazinen mit Norbornadien wurden verschiedene Ergebnisse erhalten. Während Carboni und Lindsey mit 3,6-Bis(1,2,2,2-tetrafluorethyl)tetrazin ein 2:1-Addukt erhielten /47/, wurde von anderen Autoren von einem Retro-Diels-Alder-Zerfall des ursprünglich gebildeten 1:1-Addukts berichtet /53,85/. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOCH}_3, \text{CF}_3 \text{ oder py}$



Im Fall des 3,6-Bis(2-pyridyl)tetrazins ist das Addukt unterhalb von -10°C stabil /86/.

Das freigesetzte Cyclopentadien kann mit überschüssigem Tetrazin weiterreagieren.

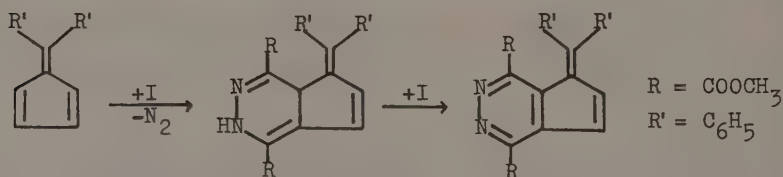
Barlow et al. erhielten dabei über das Dihydropyridazin-Addukt durch Oxidation ein Pyridazin /85/,



während das Reaktionsprodukt aus Cyclopentadien und 3,6-Bis-(methoxycarbonyl)tetrazin - wie auch in dieser Arbeit festgestellt wurde - Fulvenstruktur besitzt.

Fulvene fungieren gegenüber Tetrazinen als Dienophile, wobei sich eine Doppelbindung des Fünfrings an das Azinsystem in 1,4-Stellung addiert /87-89/.

6,6-Diphenylfulven reagiert mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) über das isolierbare Dihydropyridazin zum Pyridazin.

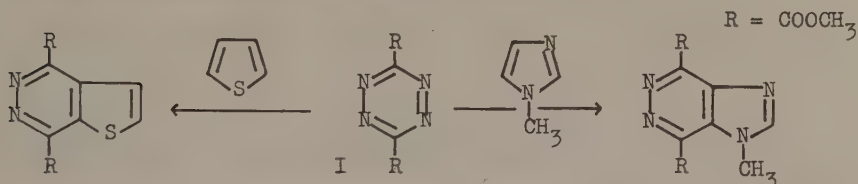


Bei der Reaktion von 6-Dimethylaminofulven mit 3,6-Diphenyltetrazin wird sowohl ein 1:1-Addukt als auch ein 2:1-Addukt gebildet.

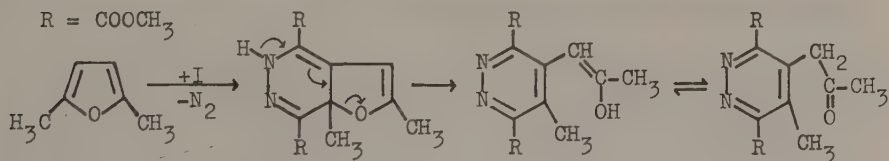
Tetrazine ergeben auch mit einer Reihe heterocyclischer Verbindungen stabile Addukte /90,91/, wie schon die Addition an Azirin zeigte.

Häufig öffnet sich dabei aber die Bindung zum Heteroatom und es entstehen unerwartete Produkte.

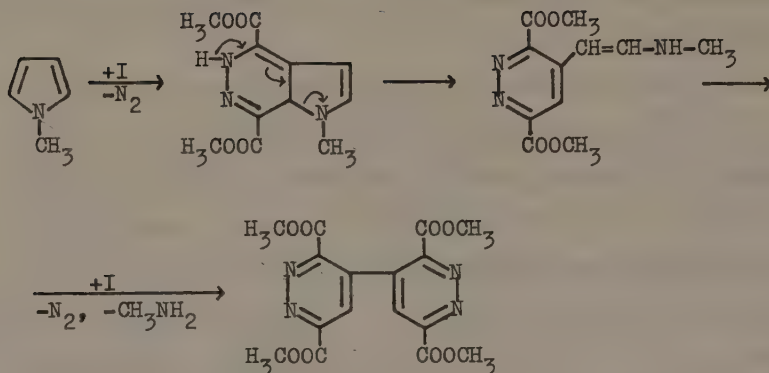
Thiophen und N-Methylimidazol reagieren mit Tetrazin I über die nicht isolierbaren Dihydropyridazin-Diels-Alder-Addukte zu den Pyridazinen (durch Oxidation mit Tetrazin).



Dagegen führt die Reaktion mit 2,5-Dimethylfuran als Dienophil nicht zum erwarteten Reaktionsprodukt. Nach erfolgter Cycloaddition kommt es hier zu einer Öffnung des Furanrings unter Bildung eines Enols, das zum Keton tautomerisiert.

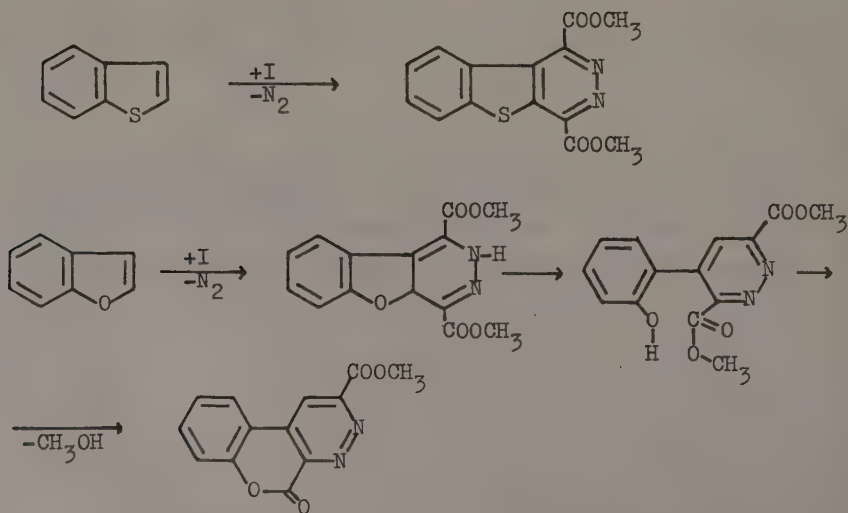


Auch beim N-Methylpyrrol schließt sich an die Cycloaddition sofort Ringöffnung an. Das gebildete Enamin kann mit einem weiteren Molekül Tetrazin zu einem Bipyridazyl reagieren.

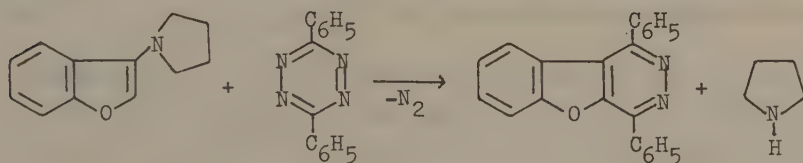


π -Elektronenreiche kondensierte Heteroaromaten reagieren ebenfalls mit Tetrazin.

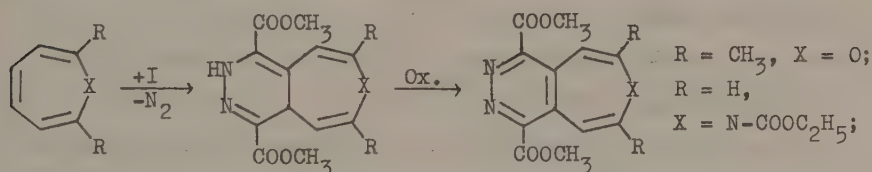
Während Benzothiophen das erwartete Reaktionsprodukt liefert, reagiert Benzofuran nach erfolgter Cycloaddition unter Ringöffnung zum Phenol. Die OH-Gruppe greift nun die benachbarte Esterfunktion an und es wird unter Eliminierung von Methanol ein Cumarinderivat gebildet /92/.



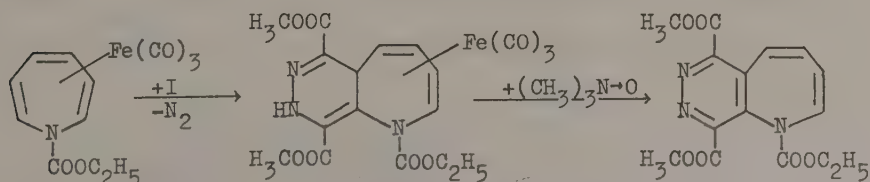
Das normale Benzofuran-Tetrazin-Addukt wurde bei der Umsetzung von 3-Pyrrolidinobenzofuran mit 3,6-Diphenyltetrazin erhalten /93/.



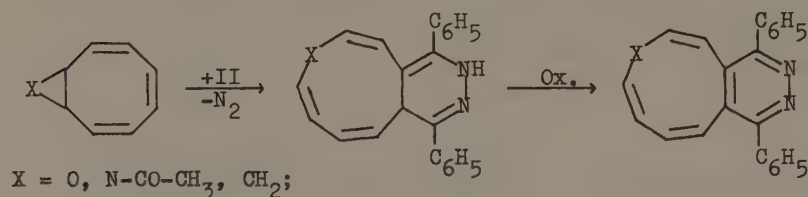
2,6-Dimethyloxepin (im Gleichgewicht mit der Benzoloxidform) und N-Carbethoxyazepin addieren sich jeweils mit der mittleren Doppelbindung an das Tetrazin. Die Addukte lassen sich mit Chloranil zu den Pyridazinen oxidieren /94,95/.



Im Gegensatz zu diesem Azepin-Addukt, wo die Addition des Tetrazins an die C-Atome 4 und 5 des Siebenrings stattfand, wird bei der Reaktion des Eisentricarbonyl-Komplexes von N-Ethoxycarbonylazepin mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) die Bindung an den C-Atomen 2 und 3 geknüpft. Nach der oxidativen Dekomplexierung mit Trimethylaminoxid wird ein isomeres Addukt erhalten /96/.

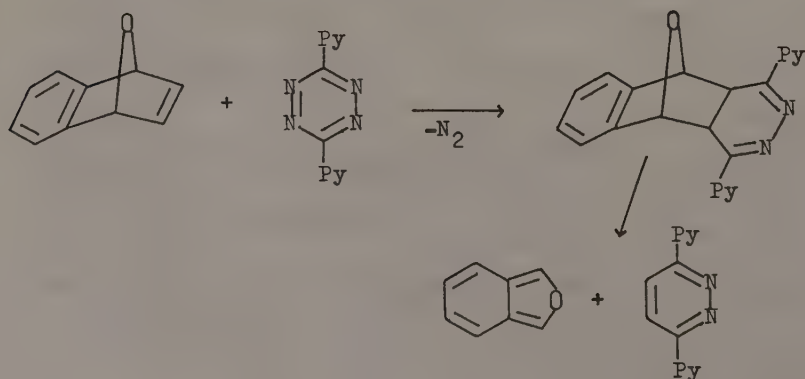


Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene reagieren mit 3,6-Diphenyl-tetrazin (II) unter Öffnung des Dreiringes. Die entstehenden Bicyclen lassen sich leicht mit o-Chloranil zu den entsprechenden Pyridazinen oxidieren /97,98/:



Die Umsetzung von 3,6-Di(2-pyridyl)tetrazin /99/ mit 1,4-Dihydro-1,4-endoxynaphthalin (7-Oxabenzonorbomadien) - durch Diels-Alder-Reaktion von Dehydrobenzol mit Furan leicht zugänglich /100/ - bietet einen einfachen Weg zur Darstellung von Isobenzofuran /101/.

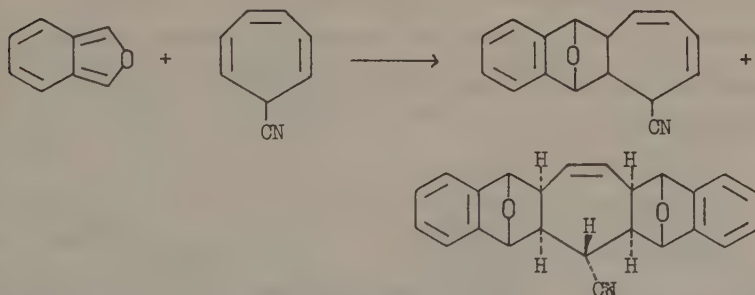
Dabei reagiert das Tetrazin in einer inversen Diels-Alder-Reaktion mit dem benzoanellierten Bicyclus unter Bildung eines Dihydropyridazins, welches unterhalb -20°C beständig ist, bei Raumtemperatur aber in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in 3,6-Di(2-pyridyl)pyridazin und Isobenzofuran zerfällt.



Im Gegensatz zu dem häufig als Dien-Komponente für Diels-Alder-Reaktionen verwendeten 1,3-Diphenylisobenzofuran ist das unsubstituierte Isobenzofuran sehr instabil und polymerisiert bereits bei Raumtemperatur.

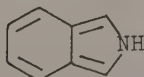
In dieser Arbeit wurden eine Reihe von Versuchen gemacht, diese Verbindung als Dien-Komponente einzusetzen.

So konnte beispielsweise bei der Umsetzung von Isobenzofuran mit 7-Cyanotropiliden /102,103/ sowohl das 1:1- als auch das 2:1-Addukt erhalten werden.

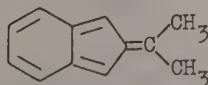


Da aber die Ausbeuten im allgemeinen nur im Bereich von 10 % lagen, die Polymerisation des Isobenzofurans in allen Fällen also die Hauptreaktion darstellte, wurde von einer weiteren Bearbeitung dieses Gebietes abgesehen.

Analog diesem Darstellungsweg für Isobenzofuran kann man auch einige andere Isobenzo-Systeme darstellen. So wurden auf diesem Weg die ebenfalls äußerst instabilen Verbindungen Isoindol /104-106/ und 8,8-Dimethylisofulven /107/ hergestellt.



Isoindol



8,8-Dimethylisofulven

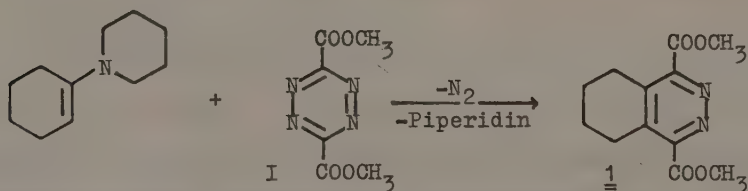
B. Eigene Arbeiten

1. Reaktivität verschiedener Tetrazine und Alkene

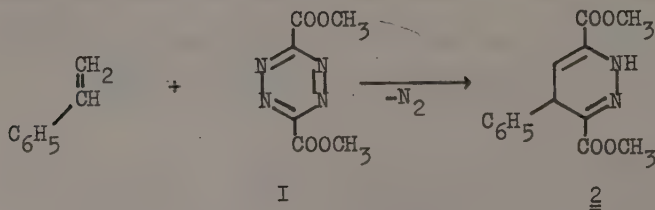
3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (I) reagiert mit unsubstituierten Alkenen und Cycloalkenen augenblicklich unter starker Stickstoffentwicklung und Umschlag der roten Tetrazinlösung nach farblos bis gelb.

Elektronendrückende Substituenten an der Doppelbindung erhöhen noch die Reaktivität der Alkene gegenüber Tetrazinen.

1-Piperidinocyclohexen reagiert mit Tetrazin I unter starkem Aufschäumen zu 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,6,7,8-tetrahydrophthalazin (1).

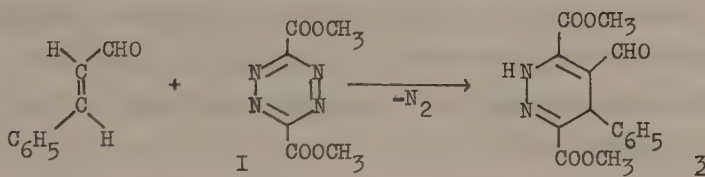


Ein Phenylring an der Doppelbindung des Alkens verringert die Reaktivität kaum. Eine Lösung von Tetrazin I und Styrol verlor innerhalb weniger Minuten die rote Tetrazinfarbe.



Befindet sich jedoch ein elektronenziehender Substituent an der Doppelbindung, so wird die Reaktivität des Alkens gegenüber Tetrazinen stark herabgesetzt.

Zimtaldehyd zeigte mit Tetrazin I in Methylenchloridlösung keine Reaktion. Erst zweitägiges Rückfließen in Dioxan führte zur Entfärbung der Tetrazinlösung.



Das NMR-Spektrum von Addukt 3 zeigt zwei Singulets bei 3,87 und 4,03 ppm für die beiden Methoxygruppen. Das Benzylproton erscheint als Singulett bei 5,48 ppm. Das Signal für die NH-Gruppe ist - bedingt durch die Anwesenheit einer zusätzlichen elektronenziehenden Gruppe - im Vergleich zu den anderen Addukten tieffeldverschoben. Das Singulett bei 10,48 ppm entspricht dem Proton der Formylgruppe eines α,β -ungesättigten Aldehyds.

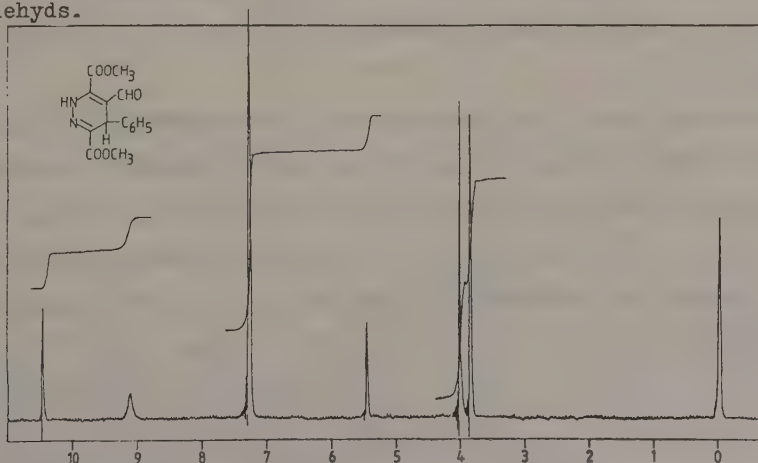


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Zimtaldehyd-Tetrazin-Addukts 3

Dagegen reagierten so klassische Dienophile wie Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleimid erwartungsgemäß unter keinen Reaktionsbedingungen mit dem elektronenarmen Diensystem des Tetrazins I.

3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (II) ist viel weniger reaktiv als 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (I).

Während Tetrazin I mit den meisten Alkenen exotherm bei Raumtemperatur reagiert, erfordert die Umsetzung von Tetrazin II mit Alkenen mehrstündiges bis tagelanges Rückfließen in Benzol, Toluol oder Xylol.

Die hier erforderliche Reaktionstemperatur hat auch einen wesentlichen Unterschied im Reaktionsverhalten der beiden Tetrazine zur Folge.

Bei der Umsetzung von 3,6-Diphenyltetrazin mit Alkenen ist, im Gegensatz zu Tetrazin I, das zu erwartende Dihydropyridazin-Addukt meist nicht faßbar. Bei der hohen Reaktionstemperatur wirkt nämlich das Tetrazin als Oxidationsmittel und oxidiert das ursprünglich gebildete Dihydropyridazin-Addukt zum Pyridazin und wird dabei selbst zum 1,4-Dihydro-3,6-diphenyltetrazin reduziert.

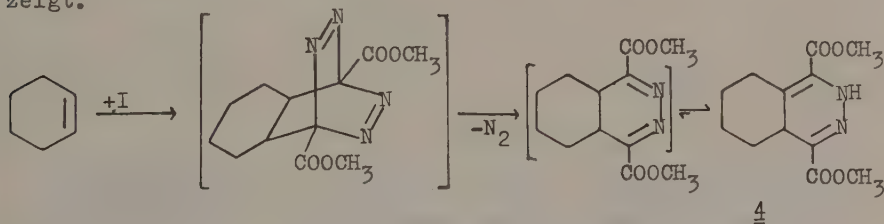
Die Reaktion von 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin mit Alkenen bleibt dagegen in den meisten Fällen auf der Stufe des Dihydropyridazins stehen. Es findet hier also keine Oxidation statt, wohl aber eine Isomerisierung des bei der Diels-Alder-Reaktion ursprünglich gebildeten 4,5-Dihydropyridazins zum 1,4-Dihydropyridazin.

2. Reaktionen von Tetrazinen mit Cycloalkenen

2.1. Reaktionen von Tetrazinen mit Sechsringalkenen

3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) reagiert mit Cyclohexen in Methylenchlorid bei Raumtemperatur unter heftiger Stickstoffentwicklung.

Die Anlagerung des Alkens an das Diensystem im Tetrazin-Kern stellt den die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Schritt dar. Die starke Winkelspannung im gebildeten Bicyclus (mit zwei -N=N-Brücken), der bisher noch in keinem Fall isoliert werden konnte, macht den Stickstoff-Austritt zur raschen Folgereaktion. Anschließend isomerisiert das resultierende 4,5-Dihydropyridazin zum 1,4-Dihydropyridazin, wie das NMR-Spektrum zeigt.



Das breite Singulett bei 8,05 ppm (mit D₂O austauschbar) weist deutlich auf die NH-Gruppe hin. Die Methoxygruppen ergeben auf Grund der unsymmetrischen Struktur zwei Signale (Singulets bei 3,9 und 3,93 ppm).

Charakteristische Banden treten im IR-Spektrum bei 3350 cm⁻¹ (NH-Valenzschwingung) und bei 1720 und 1700 cm⁻¹ (C=O-Valenzschwingung der Estergruppen) auf.

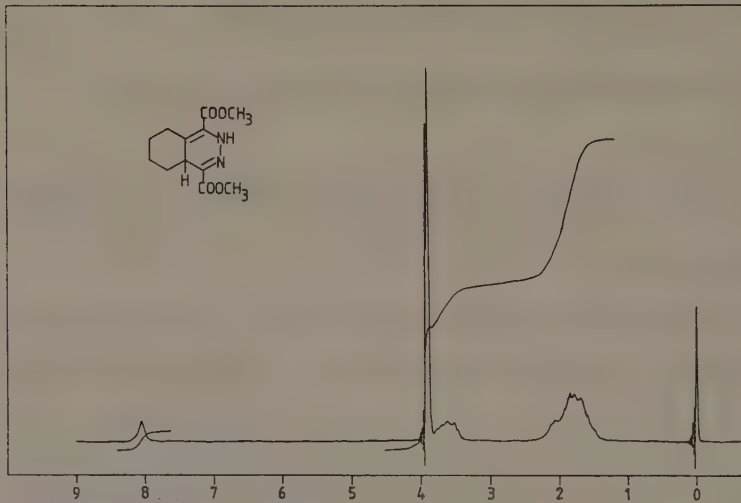


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,6,7,8-hexahydrophthalazin (4)

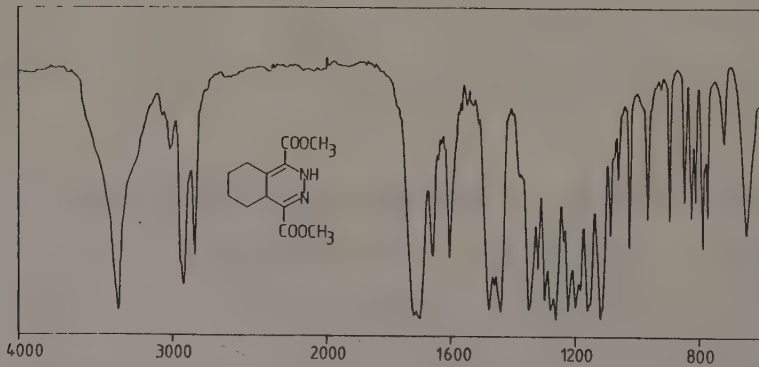


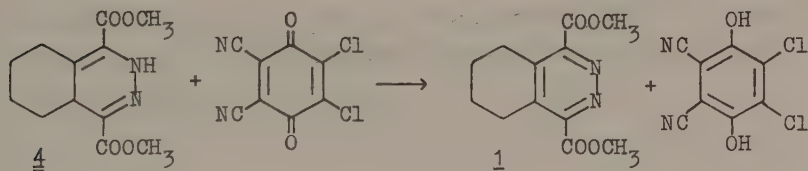
Abb. 5: IR-Spektrum (KBr) von 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,6,7,8-hexahydrophthalazin (4)

Die in dieser Arbeit erhaltenen Dihydropyridazine wurden durchwegs zu den entsprechenden Pyridazinen oxidiert.

Es wurden verschiedene Oxidationsmittel - wie Kaliumdichromat, Braunstein, o-Chloranil, p-Chloranil oder p-Benzochinon - eingesetzt. Die besten Resultate wurden aber mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) erzielt.

Auf Grund des hohen Oxidationspotentials von DDQ ($E_0 = 1000 \text{ mV}$) werden die Dihydropyridazine in siedendem Benzol rasch zu den Pyridazinverbindungen dehydriert, wobei sich das gebildete Hydrochinon (DDQH_2) aus der benzolischen Lösung abscheidet.

Das Dihydropyridazin 4 wurde mit DDQ zum 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,6,7,8-tetrahydrophthalazin (1) oxidiert.



Im NMR-Spektrum ist jetzt das Signal für die NH-Gruppe verschwunden. Die beiden Methoxygruppen ergeben auf Grund des symmetrischen Baues des Pyridazins nur noch ein Signal bei tieferem Feld ($\delta = 4,08 \text{ ppm}$), während beim Dihydropyridazin 4 zwei Signale sichtbar waren. Die Multipletts bei 1,86 und 3,0 ppm entsprechen den zum Pyridazinring β - bzw. α -ständigen Methylengruppen, die einmal aliphatischen, zum anderen benzyllischen Charakter haben.

Im IR-Spektrum erscheint nicht mehr die starke Bande der NH-Valenzschwingung. Bei 1740 und 1720 cm^{-1} treten starke Banden der C=O-Valenzschwingung der Estergruppen auf.

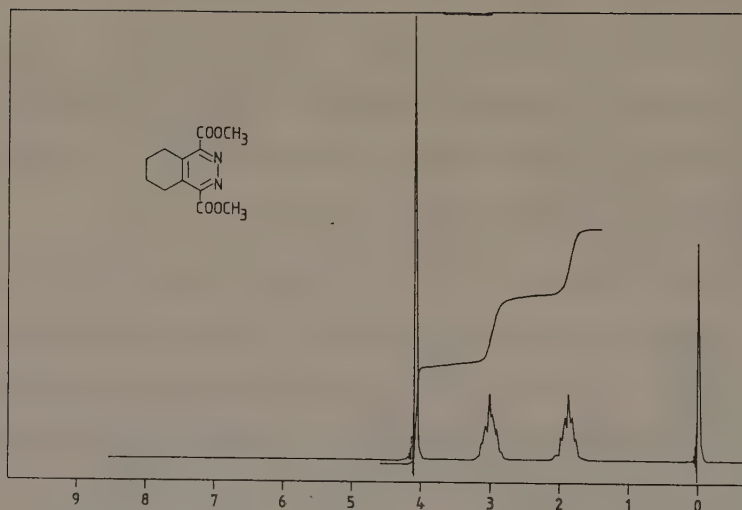


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,6,7,8-tetrahydrophthalazin (1)

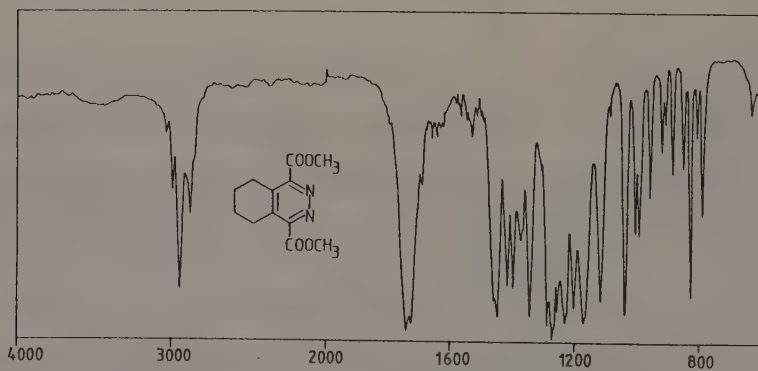
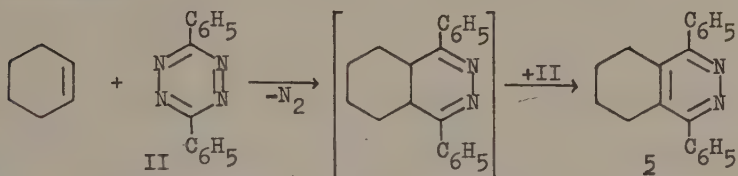


Abb. 7: IR-Spektrum (KBr) von 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,6,7,8-tetrahydrophthalazin (1)

3,6-Diphenyltetrazin (II) hatte auch nach fünf Tagen noch nicht vollständig mit überschüssigem Cyclohexen in siedendem Benzol reagiert. Nach dem Erkalten bildete sich ein gelber Niederschlag von 1,4-Dihydro-3,6-diphenyltetrazin. Überschüssiges Tetrazin und weiteres Dihydrotetrazin ließen sich chromatographisch leicht von dem Reaktionsprodukt 5 abtrennen.



Das NMR-Spektrum von 1,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrophthalazin (5) zeigt ein Multipllett für die vier aliphatischen Protonen bei 1,76 ppm und ein Multipllett für die vier benzylartigen Protonen bei 2,73 ppm.

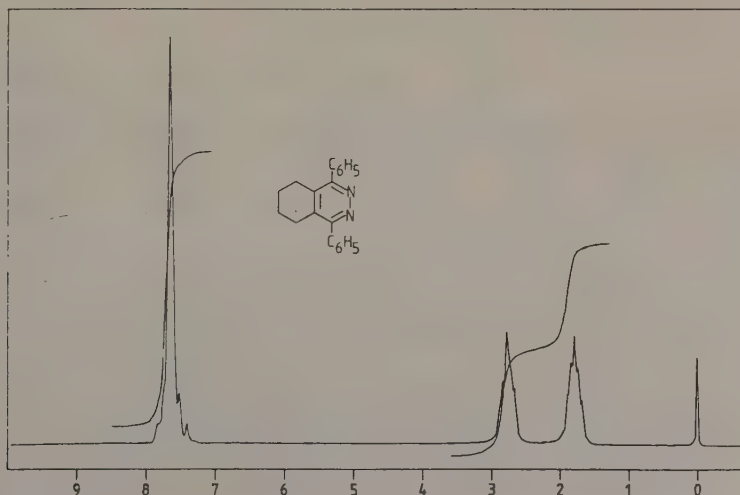
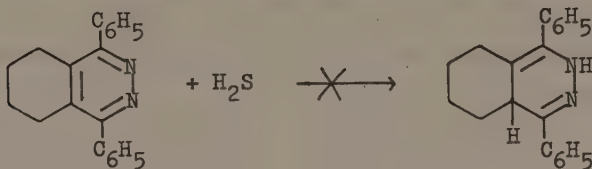


Abb. 8: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von 1,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrophthalazin (5)

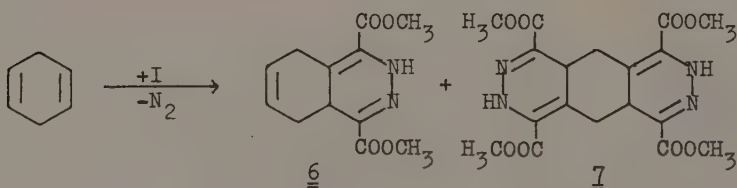
Sowohl im NMR- als auch im IR-Spektrum tritt kein Signal für die NH-Gruppe eines Dihydropyridazins auf.

Das gebildete Pyridazin-Addukt ließ sich nicht mit Schwefelwasserstoff zu dem entsprechenden Dihydropyridazin reduzieren.



Die Umsetzung von Tetrazin I mit Cycloalkenen, die mehrere Doppelbindungen enthielten, führte zu einer Reihe interessanter Verbindungen.

Bei der Reaktion von Tetrazin I mit 1,4-Cyclohexadien schied sich aus der Methylenchloridlösung das Bis-Addukt 7 als gelber Niederschlag ab. Die Lösung wurde chromatographiert und enthielt das Monoaddukt 6.



Beide Verbindungen zeigen im NMR-Spektrum ein Signal für die NH-Gruppe und zwei Signale für die Methoxygruppen.

Im IR-Spektrum erscheint die starke NH-Bande des Monoaddukts bei 3340 cm^{-1} und des Bis-Addukts bei 3360 cm^{-1} .

Das Monoaddukt 6 konnte mit Tetrazin I ebenfalls in das Bis-Addukt 7 überführt werden.

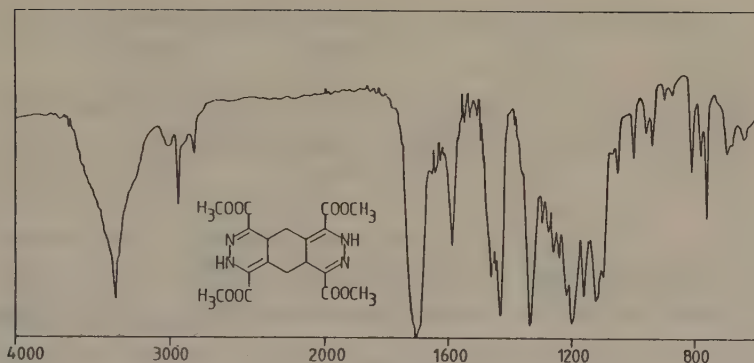


Abb. 9: IR-Spektrum (KBr) des Hexahydrotetraazaanthracens 7

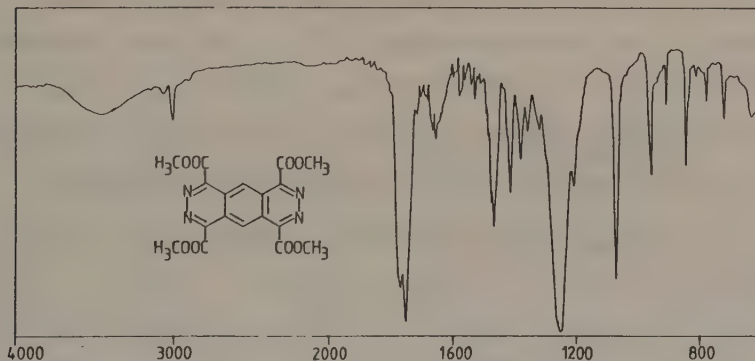
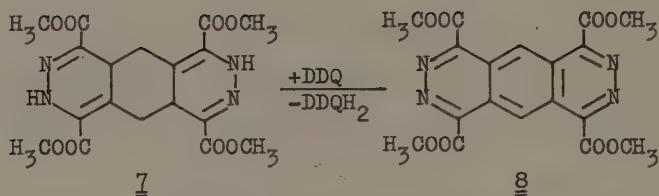


Abb. 10: IR-Spektrum (KBr) von Tetraazaanthracen 8

Das in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Bis-Addukt 7 wurde in Dioxan aufgeschlämmt, unter Stickstoff mit 3 Mol DDQ versetzt und 14 Stunden gerückflußt.

Nach dem Aufarbeiten konnten gelbe Kristalle des 1,4,5,8-Tetrakis(methoxycarbonyl)-2,3,6,7-tetraazaanthracens 8 isoliert werden.



Die Verbindung zeigt ein einfaches NMR-Spektrum.

Das Singulett der vier Methoxygruppen bei 4,32 ppm ist gegenüber den anderen Pyridazinen nach tieferem Feld verschoben.

Bemerkenswert tief erscheint das Signal der beiden aromatischen Protonen des mittleren Ringes (Singulett bei 10,53 ppm).

Durch die vier Methoxycarbonylgruppen und die vier Stickstoffatome in den beiden äußeren Ringen erfährt diese Verbindung gegenüber dem Anthracen ($\delta = 8,31$ ppm für die beiden Protonen des mittleren Ringes) eine starke Tieffeldverschiebung.

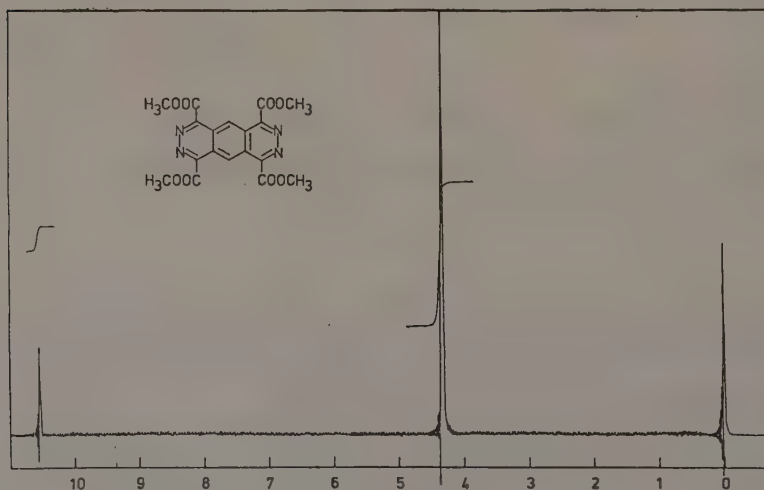
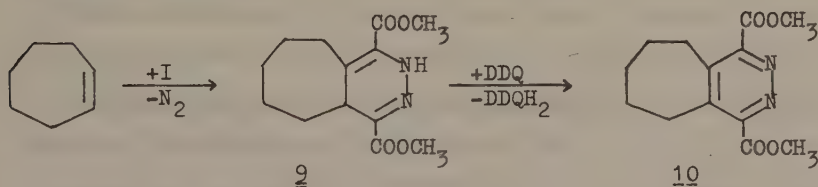


Abb. 11: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Tetraazaanthracen 8

2.2. Reaktionen von Tetrazinen mit Siebenringalkenen

Die Umsetzung einer Methylenchloridlösung von Cyclohepten mit Tetrazin I führte zum entsprechenden Dihydropyridazin-addukt 9.

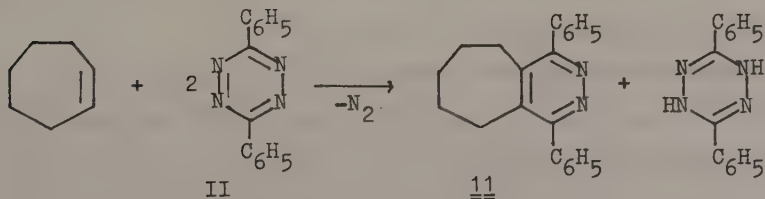
Dieses konnte mit DDQ in siedendem Benzol zum 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[d]pyridazin (10) oxidiert werden.



Das NMR-Spektrum von Pyridazin 10 zeigt Multipletts bei 1,83 ppm für die aliphatischen Protonen und bei 3,0 ppm für die zum Pyridazinring α -ständigen benzylartigen Protonen.

Ein Singulett bei 4,08 ppm entspricht den sechs Protonen der beiden Methoxygruppen.

Zweitägiges Rückflüssen einer Lösung von 3,6-Diphenyltetrazin (II) und Cyclohepten in Toluol führte zum 1,4-Diphenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[d]pyridazin (11).



Das NMR-Spektrum entspricht hinsichtlich der Protonen des Siebenrings weitgehend dem Spektrum von Pyridazin 10.

Die Multipletts der sechs aliphatischen Protonen und der vier benzyllischen Protonen erscheinen hier bei 1,8 und 2,95 ppm. Die zehn aromatischen Protonen ergeben ein Singulett bei 7,6 ppm.

1,3-Cycloheptadien reagiert mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetra-
zin (I) innerhalb einer Stunde zum Dihydropyridazin-Addukt 12.

Die gelben Kristalle des Addukts zeigen im NMR-Spektrum zwei Signale für die Olefinprotonen. Ein nochmals aufgespaltenes Dublett bei 6,9 ppm für das dem Dihydropyridazinring benachbarte Proton und ein Multiplett bei 6,2 ppm für das andere Proton. Das Signal des Methinprotons bei 4,1 ppm wird teilweise durch die beiden Singuletts der Estermethylgruppen bei 3,92 und 3,94 ppm verdeckt. Die Multipletts bei 2,47 und 1,8 ppm entsprechen zwei allylischen und vier aliphatischen Protonen. Das Proton der NH-Gruppe erscheint bei 8,48 ppm als breites Singulett. Dieses Signal verschwindet auf Zusatz von D_2O .

Die NH-Valenzschwingung tritt im IR-Spektrum bei 3340 cm^{-1} auf, die starken C=O-Valenzschwingungen der Estergruppen sind bei 1718 und 1703 cm^{-1} zu beobachten, bei 1630 cm^{-1} macht sich die C=C-Valenzschwingung bemerkbar.

Im Massenspektrum erscheint das Molekülion bei $m/e = 264$, während der base peak bei $m/e = 205$ der Abspaltung eines Methoxycarbonylrestes entspricht.

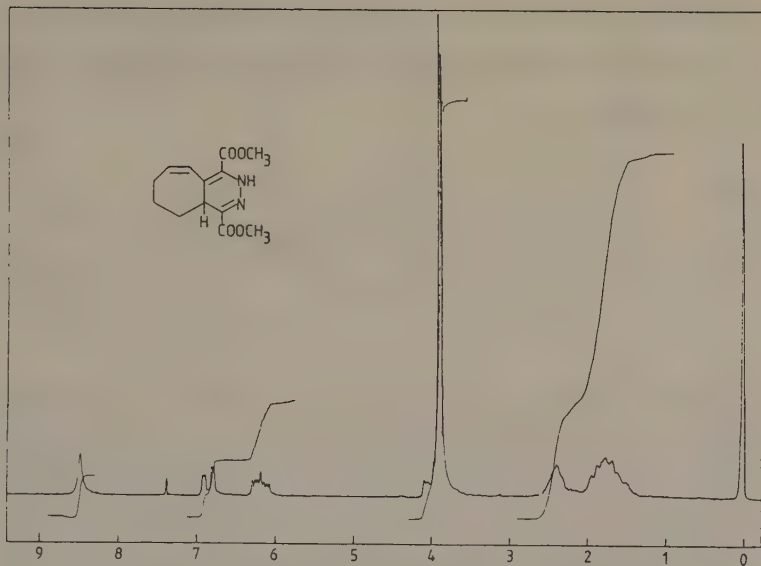


Abb. 12: 100 MHz - ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Dihydropyridazin 12

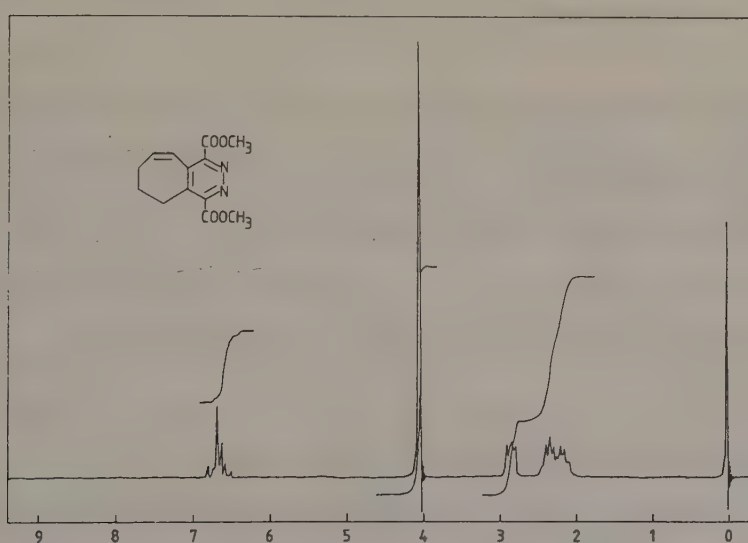
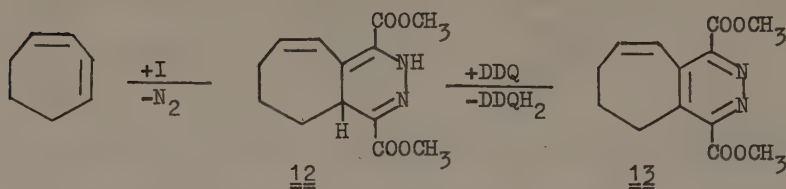


Abb. 13: 100 MHz - ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Pyridazin 13

Das Addukt 12 läßt sich mit DDQ in siedendem Benzol leicht zum 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-6,7-dihydro-5H-cyclohepta[d]pyridazin (13) oxidieren.



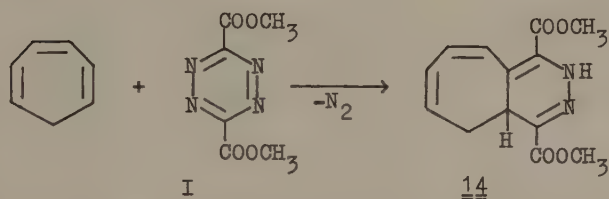
Das NMR-Spektrum von Pyridazin 13 ist wesentlich einfacher. So sind gegenüber dem Dihydropyridazin 12 die Signale für die NH-Gruppe und für das Methinproton verschwunden, die beiden Methoxygruppen zeigen nur noch ein Singulett bei 4,12 ppm und die Olefinprotonen ergeben nur ein Multipllett. Im IR-Spektrum erscheinen die starken C=O-Valenzschwingungsbanden der Estergruppen bei 1740 und 1727 cm^{-1} .

1,3,5-Cycloheptatrien (Tropiliden) wurde in einer Reihe von Fällen als Dienophil in normalen Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt. Bei der Umsetzung mit reaktiven Dienen wie 1,3-Diphenylisobenzofuran oder 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon erhält man neben [6 + 4]-Addukten 1:1- und 2:1-Diels-Alder-Addukte entsprechend einer [4 + 2]-Cycloaddition /108-110/.

Überschüssiges Tropiliden reagierte mit Tetrazin I in einer inversen Diels-Alder-Reaktion zum Monoaddukt 14.

Die anfänglich heftige Stickstoffentwicklung war nach einigen Stunden beendet.

Aus der braunen Reaktionslösung ließen sich durch Chromatographie und Umkristallisieren gelbe Kristalle isolieren. Die luftempfindliche Verbindung färbte sich an der Luft bald braun.



Ein 2:1-Addukt war unter diesen Bedingungen nicht zu erwarten.

Das NMR-Spektrum von 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-4a,5-dihydro-2H-cyclohepta[d]pyridazin (14) zeigt zwei Multipletts bei 1,8 und 2,6 ppm für die beiden Methylenprotonen, ein Signal (dd) bei 3,2 ppm für das Methinproton, zwei Singulets bei 3,83 und 3,88 ppm für die beiden Methoxygruppen und ein breites Singulett bei 8,67 ppm (mit D₂O austauschbar) für die NH-Gruppe. Wie schon bei dem 1,3-Cycloheptadien-Tetrazin-Addukt 12 kommt ein Olefinproton - bedingt durch den Elektronenzug der konjugierten Sechsringdoppelbindung - bei wesentlich tieferem Feld ($\delta = 7,6$ ppm). Die drei anderen Olefinprotonen ergeben ein Multiplett bei 6,2 ppm.

Im IR-Spektrum treten starke Banden bei 3400 cm^{-1} (NH-Valenzschwingung) sowie bei 1720 und 1710 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung) auf.

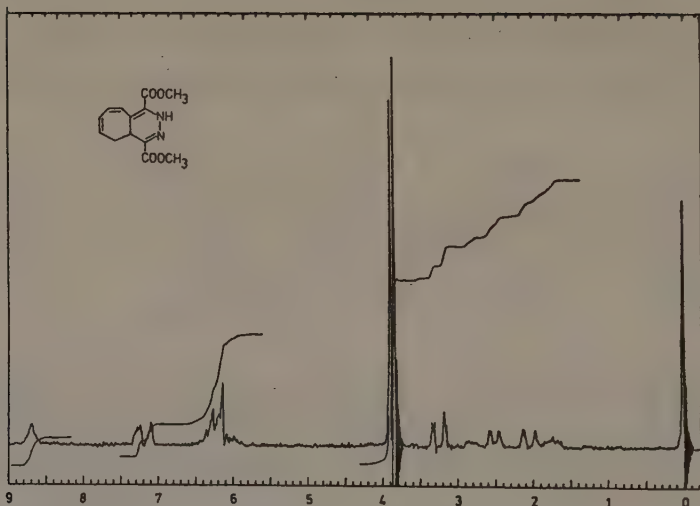


Abb. 14: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-4a,5-dihydro-2H-cyclohepta[d]pyridazin (14)

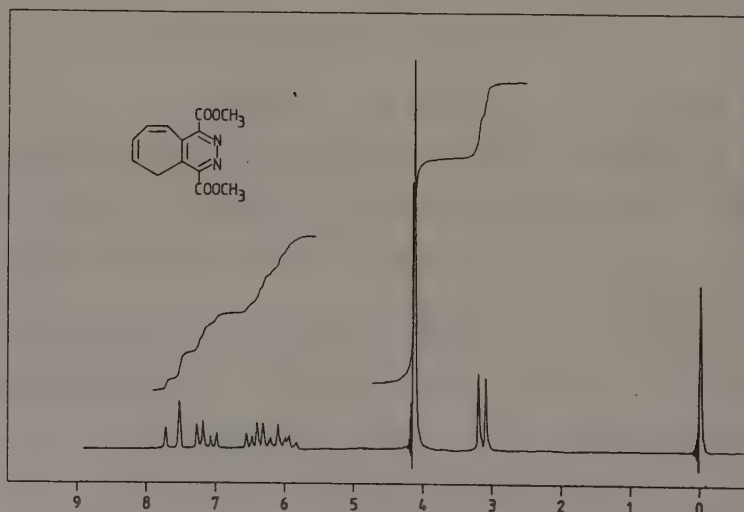
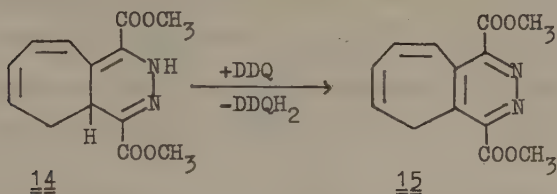


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5H-cyclohepta[d]pyridazin (15)

Das Dihydropyridazin 14 wurde mit DDQ zum 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5H-cyclohepta[d]pyridazin (15) oxidiert.



Das NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei 3,14 ppm für die Methylengruppe und zwei Singulettts bei 4,13 und 4,15 ppm für die beiden Methoxygruppen.

Das dem Pyridazinring benachbarte Olefinproton des Siebenrings bildet ein Dublett bei 7,64 ppm ($J = 12$ Hz). Die Resonanzen der beiden mittleren Protonen des Dien-Systems bei 7,12 ppm ($J = 12$ und 5 Hz) und 6,44 ppm ($J = 10$ und 5 Hz) sind jeweils zu einem Quartett aufgespalten. Das der Methylengruppe benachbarte Olefinproton kommt als Multipllett bei 6,1 ppm.

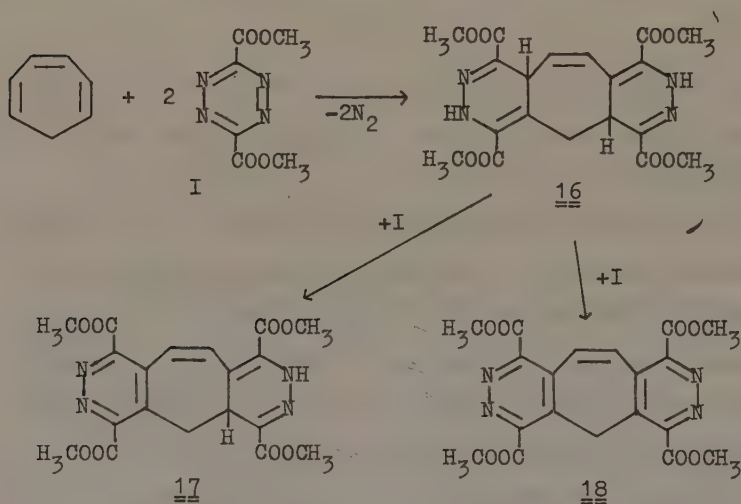
Ein Vergleich mit dem NMR-Spektrum von 1,2-Benzotropiliden /111/ (die Signale der vier Olefinprotonen erscheinen bei 6,95 ppm, 6,45 ppm, 6,1ppm und 5,7 ppm) zeigt den elektronenziehenden Effekt des 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazinrings, der sich besonders auf die benachbarte Doppelbindung auswirkt.

Die starken Valenzschwingungsbanden der Carbonylgruppen der Esterfunktionen treten im IR-Spektrum bei 1730 und 1718 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1620 cm^{-1} entspricht der C=C-Valenzschwingung.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülpeak vor allem - wie bei den meisten anderen Pyridazinen auch - Fragmente der Estergruppen ($M^+ - \text{OCH}_3$, $M^+ - \text{COOCH}_3$, $M^+ - 2\text{COOCH}_3$).

Bei der Umsetzung von Tropiliden mit Tetrazin I im Verhältnis 1:2 in Methylenchlorid erhielt man vier Produkte.

Nach chromatographischer Aufarbeitung wurde als Hauptprodukt das 2:1-Addukt 16 mit zwei Dihydropyridazinringen erhalten. Neben geringen Mengen des Monoaddukts 14 konnten auch noch zwei Oxidationsprodukte des 2:1-Addukts 16 isoliert werden.



Das NMR-Spektrum von Bisaddukt 16 zeigt zwei Quartetts bei 2,65 und 3,61 ppm für die Protonen der Methylengruppe. Die geminale Kopplungskonstante beträgt 16 Hz, die Kopplungskonstante mit dem Methinproton am Kohlenstoffatom 4a wurde zu 6 bzw. 12 Hz ermittelt. Das Quartett bei 3,61 ppm wird im 60 MHz-Spektrum teilweise von den Signalen der Methoxygruppen verdeckt. Im 100 MHz-Spektrum ist jedoch das Quartett gut zu sehen. Zwei Methoxycarbonylgruppen sind nahezu äquivalent, die Methylgruppen bilden deshalb ein Singulett bei 3,94 ppm.

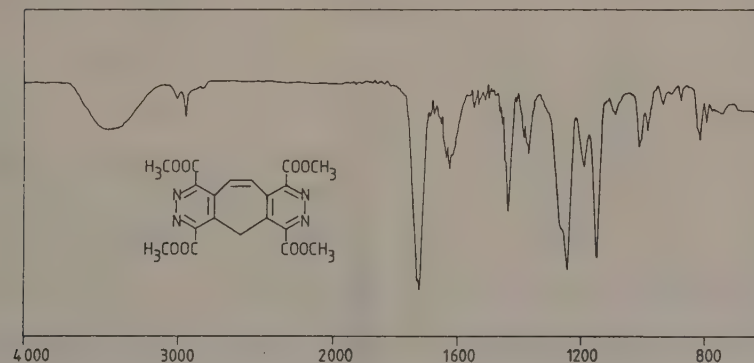
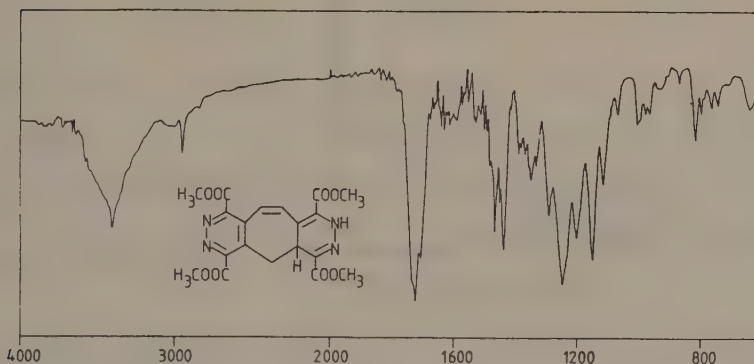
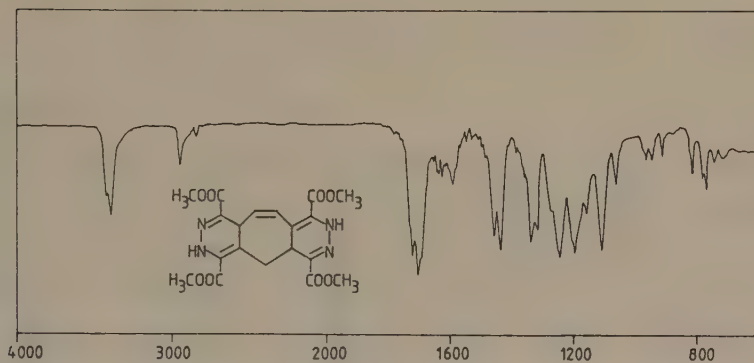


Abb. 16 - 18 (von oben): IR-Spektren (KBr) der Cyclohepta-
dipyridazine 16, 17 und 18

Das Spektrum von Verbindung 16 wurde im Bereich
von 4000 bis 3200 cm^{-1} in CHCl_3 -Lösung aufgenommen

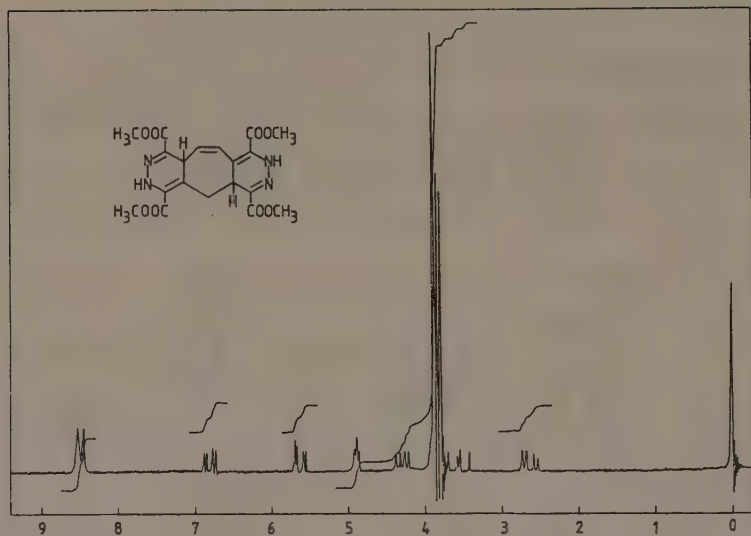


Abb. 19: 100 MHz - ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) des Tetrahydrocycloheptadipyridazins 16

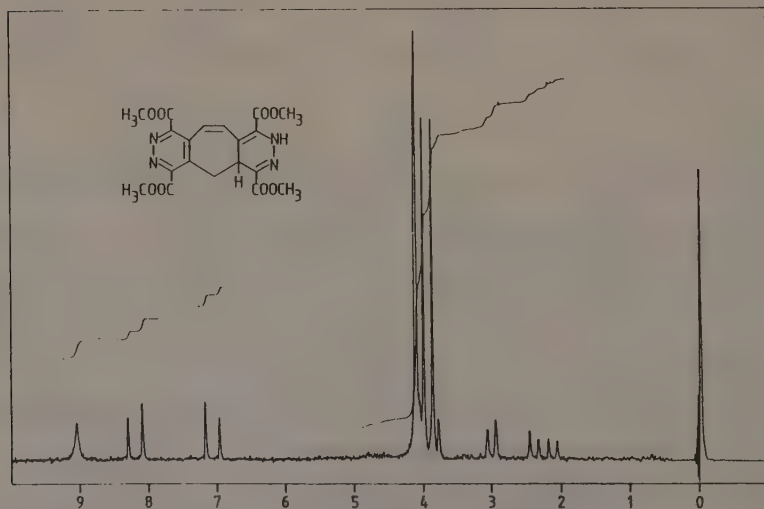


Abb. 20: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) des Dihydrocycloheptadipyridazins 17

Die beiden anderen Estermethylgruppen erscheinen als Singuletts bei 3,83 und 3,88 ppm.

Das Quartett bei 4,33 ppm ($J = 12$ und 6 Hz) entspricht dem der Methylengruppe benachbarten Methinproton. Das der Siebenringdoppelbindung benachbarte Methinproton koppelt mit beiden Vinylprotonen. Wegen der Ähnlichkeit der Kopplungskonstanten ($J = 4$ und 3 Hz) sieht man im Spektrum anstelle von vier Linien ein Triplett bei 4,94 ppm. Die Vinylprotonen ergeben Quartetts bei 5,68 ppm ($J = 11$ und 3 Hz) und 6,88 ppm ($J = 11$ und 4 Hz). Die Singuletts bei 8,53 und 8,61 ppm verschwinden auf Zusatz von D_2O und sind deshalb den Protonen der beiden NH-Gruppen zuzuordnen.

Das IR-Spektrum zeigt zwei NH-Banden bei 3420 und 3400 cm^{-1} . Die Valenzschwingungsbanden der C=O-Gruppen erscheinen bei 1720 und 1700 cm^{-1} .

Das NMR-Spektrum von Bisaddukt 17 zeigt für das axiale Proton der Methylengruppe ein Quartett bei 2,28 ppm, das durch geminale Kopplung ($J = 16$ Hz) und Kopplung mit dem Methinproton ($J = 7$ Hz) zustande kommt. Das äquatoriale Proton der Methylengruppe koppelt nicht mit dem Methinproton und erscheint durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppen der Esterfunktionen bei tieferem Feld. Das Dublett bei 3,94 ppm ($J = 16$ Hz) ist teilweise durch die Signale der Methoxygruppen überlagert. Das Methinproton erfährt durch den Pyridazinring eine Abschirmung, so daß das Dublett ($\delta = 3,03$ ppm, $J = 7$ Hz) bei wesentlich höherem Feld erscheint als das Signal des Methinprotons ($\delta = 4,33$ ppm) im Bisaddukt 16.

Die Estermethylgruppen des Dihydropyridazinringes bilden Singulettts bei 3,89 und 4,02 ppm, die des Pyridazinrings Singulettts bei 4,13 und 4,15 ppm.

Die Vinylprotonen ergeben ein AB-System, wobei die beiden Dublettts bei 7,1 und 8,23 ppm liegen ($J = 12,5$ ppm).

Das breite Singulett bei 9,17 ppm entspricht dem Proton der NH-Gruppe und verschwindet auf Zusatz von D_2O .

Das IR-Spektrum zeigt die Valenzschwingungsbanden der NH-Gruppe bei 3400 cm^{-1} und der C=O-Gruppen der Esterfunktionen bei 1725 und 1710 cm^{-1} .

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/e = 430$. Der base peak bei $m/e = 371$ entspricht der Abspaltung einer Methoxycarbonylgruppe aus dem Molekül.

Im NMR-Spektrum von 1,4,6,9-Tetrakis(methoxycarbonyl)-5H-cyclohepta[1,2-d:4,5-d']dipyridazin (18) wird das Signal der Methylenprotonen von zwei Singulettts bei 4,15 und 4,25 ppm überlagert, die den vier Methylestergruppen - von denen jeweils zwei äquivalent sind - zuzuordnen sind.

Da durch die Doppelbindung eine Symmetrieebene geht, erscheinen die beiden Vinylprotonen als Singulett bei 8,16 ppm.

Durch den Elektronenzug der beiden Bis(methoxycarbonyl)pyridazinringe ergibt sich eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zum 2,3,6,7-Dibenzocycloheptatrien /112,113/, bei dem das Singulett der Vinylprotonen bei 7,05 ppm erscheint.

Die Protonen der Methylengruppe dieser Verbindung bilden ein Singulett bei 3,7 ppm.

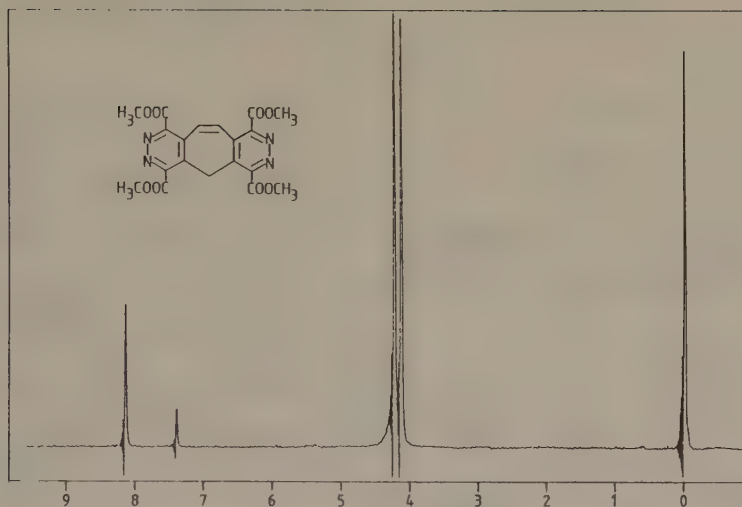
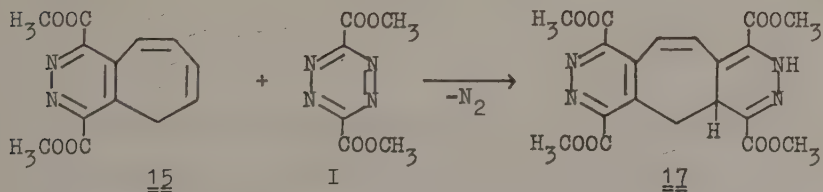
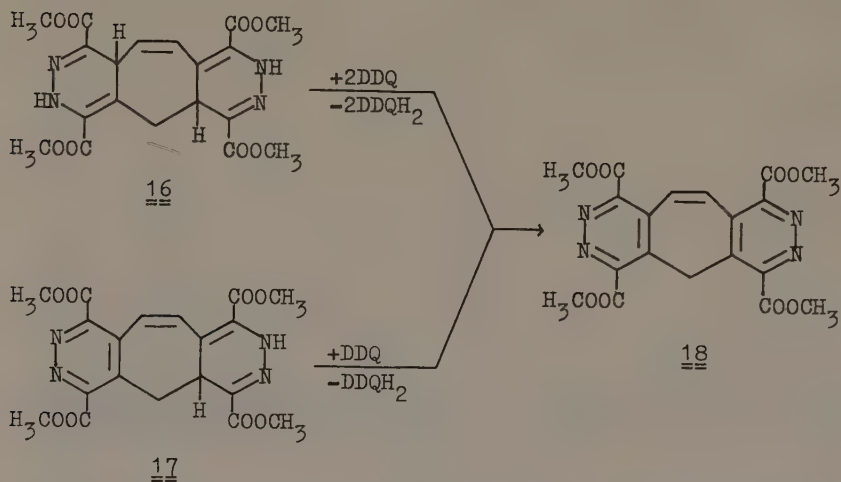


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 1,4,6,9-Tetrakis(methoxycarbonyl)-5H-cyclohepta[1,2-d:4,5-d']dipyridazin (18)

Bei der Umsetzung von 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5H-cyclohepta[d]pyridazin (15) mit Tetrazin I in siedendem Dioxan bildete sich ebenfalls das Bisaddukt 17 mit einem Dihydropyridazin- und einem Pyridazinring.



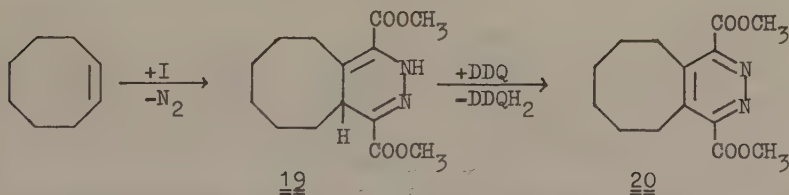
Die Oxidation der Bisaddukte 16 und 17 mit DDQ in siedendem Benzol führte jeweils zum Bisaddukt 18.



2.3. Reaktionen von Tetrazinen mit Achtringalkenen

Durch Umsetzung von Cycloocten mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-tetrazin (I) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur wurde das Dihydropyridazin-Addukt 19 erhalten.

Dieses ließ sich mit DDQ in siedendem Benzol zum 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,6,7,8,9,10-hexahydrocycloocta[d]pyridazin 20 oxidieren.



Das NMR-Spektrum von Dihydropyridazin 19 zeigt charakteristische Signale bei 3,95 und 3,98 ppm (jeweils Singulett) für die Estermethylgruppen und bei 8,8 ppm (breites Singulett, durch D₂O austauschbar) für die NH-Gruppe.

Beim Pyridazin 20 erscheinen im NMR-Spektrum für die sechs Methylengruppen - die paarweise symmetrisch sind - drei Multipletts bei 1,43 ppm, 1,89 ppm und 3,03 ppm. Die beiden Ester-methylgruppen sind identisch und ergeben ein Singulett bei 4,13 ppm.

Das Signal für die Methoxygruppen ist also im Vergleich zum Dihydropyridazin 19 nach tieferem Feld verschoben.

Im Massenspektrum von Pyridazin 20 treten neben dem Peak des Molekülions vor allem Fragmente der Estergruppen auf, wobei die Abspaltung einer Carbomethoxygruppe zum base peak führt.

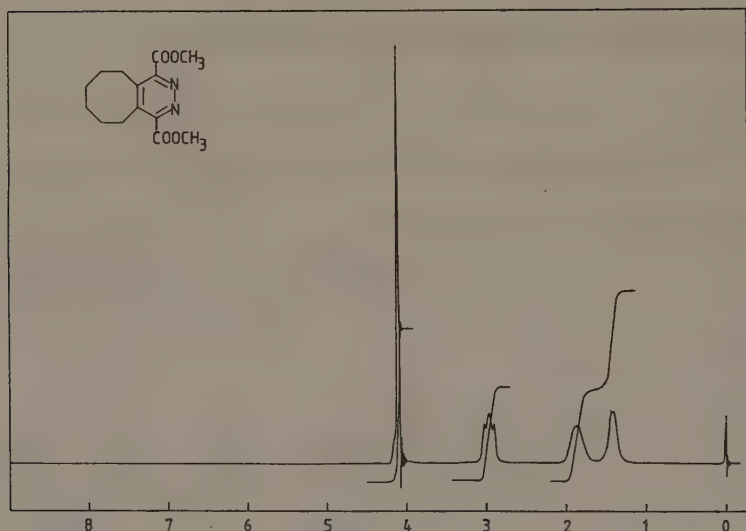
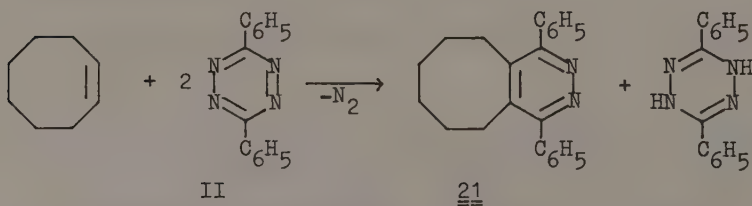


Abb. 22: 100 MHz - ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Hexahydrocyclooctapyridazin 20

Beim Rückflüssen von Diphenyltetrazin (II) mit Cycloocten in Xylol verschwand schon nach wenigen Minuten die violette Tetrazinfarbe. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurde 1,4-Diphenyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrocycloocta[d]pyridazin (21) als Reaktionsprodukt erhalten.

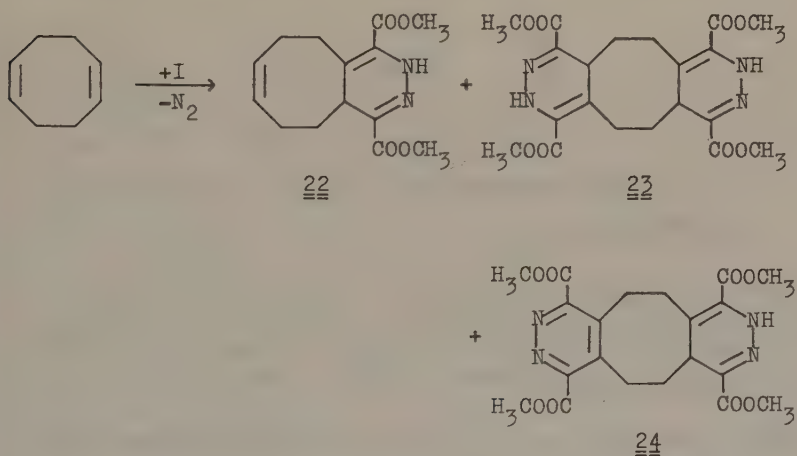


Das NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett zwischen 1,3 und 1,8 ppm für acht aliphatische Protonen. Das Multiplett bei 2,8 ppm entspricht den vier zum Pyridazinring α -ständigen Protonen. Das Singulett bei 7,6 ppm ist den aromatischen Protonen zuzuordnen.

Das flexible Ringsystem des Z,Z-Cyclooctadiens liegt bevorzugt in einer twist boat Konformation vor /115/.

1,5-Cyclooctadien reagierte mit Tetrazin I unter starkem Aufschäumen. Bereits nach wenigen Sekunden war die Stickstoffentwicklung beendet und die rote Tetrazinfarbe verschwunden.

Chromatographisch wurden aus der gelben Lösung das Monoaddukt 22 und die Bisaddukte 23 und 24 isoliert.



Das NMR-Spektrum des Monoaddukts 22 wurde durch Spinentkoppelungsversuche aufgeklärt.

Das Quartett bei 1,32 ppm entspricht den Protonen der Methylen-Gruppe, die dem Methinproton benachbart ist. Die Multipletts im Bereich von 1,5 bis 2,5 ppm sind sieben Allylprotonen zuzuordnen. Das achte Allylproton (am C-Atom 10) erscheint - bedingt durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe der Esterfunktion - bei tieferem Feld als Quartett ($\delta = 3,55$ ppm).

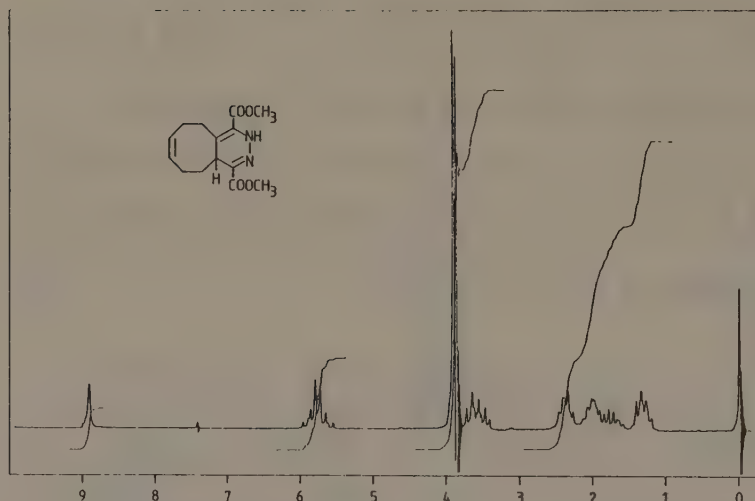


Abb. 23: 100 MHz - ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Hexahydrocyclo-octapyridazin 22

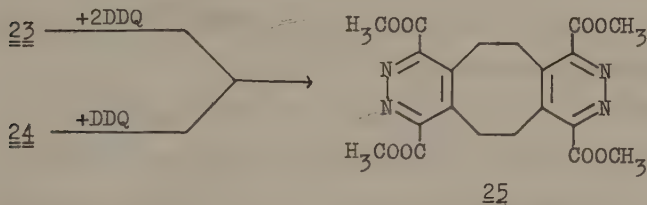
Das Multiplett des Methinprotons bei 3,67 ppm wird zu einem Singulett, wenn man bei der dem Methinproton benachbarten Methylengruppe einstrahlt.

Zwei scharfe Singulettts bei 3,92 und 3,96 ppm entsprechen den beiden Estermethylgruppen. Die Vinylprotonen bilden ein Multiplett bei 5,8 ppm. Das NH-Proton zeigt sich bei 8,95 ppm als breites Singulett und ist durch D_2O austauschbar.

Im IR-Spektrum ist die starke Valenzschwingungsbande der NH-Gruppe bei 3300 cm^{-1} zu sehen, die sehr starke C=O-Bande erscheint bei 1700 cm^{-1} und die C=C-Bande bei 1630 cm^{-1} .

Im Massenspektrum erscheint der Peak des MolekÜlions bei $m/e = 278$. Der base peak bei $m/e = 219$ entspricht der Abspaltung einer Methoxycarbonylgruppe.

Beide Bisaddukte (23 und 24) wurden mit DDQ in siedendem Dioxan zum 1,4,7,10-Tetrakis(methoxycarbonyl)-5,6,11,12-tetrahydrocycloocta[1,2-d : 5,6-d'] dipyridazin (25) oxidiert.



Das NMR-Spektrum von Dipyridazin 25 zeigt nur noch zwei Signale bei 3,48 ppm und 4,05 ppm für die Protonen der vier Methylengruppen bzw. für die vier Estermethylgruppen.

Addukt 25 sollte, ebenso wie das entsprechende 2:1-Addukt mit 3,6-Diphenyltetrazin, durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid und anschließende Bromwasserstoffabspaltung in das 2:1-Addukt des Cyclooctatetraens überführt werden. Diese Versuche führten aber nicht zum Erfolg.

Bei der Reduktion von Cyclooctatetraen mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natriumhydroxidlösung werden die beiden isomeren Cyclooctatriene /114/ gebildet, wobei das 1,3,6-Cyclooctatrien gegenüber dem 1,3,5-Cyclooctatrien überwiegt. Durch zweimalige Destillation über eine Drehbandkolonne konnte eine Trennung der beiden isomeren Verbindungen erreicht werden.

Im Gegensatz zum 1,3,5-Cyclooctatrien reagiert 1,3,6-Cyclooctatrien rasch mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I), wobei die isolierte Doppelbindung als dienophile Komponente wirkt.

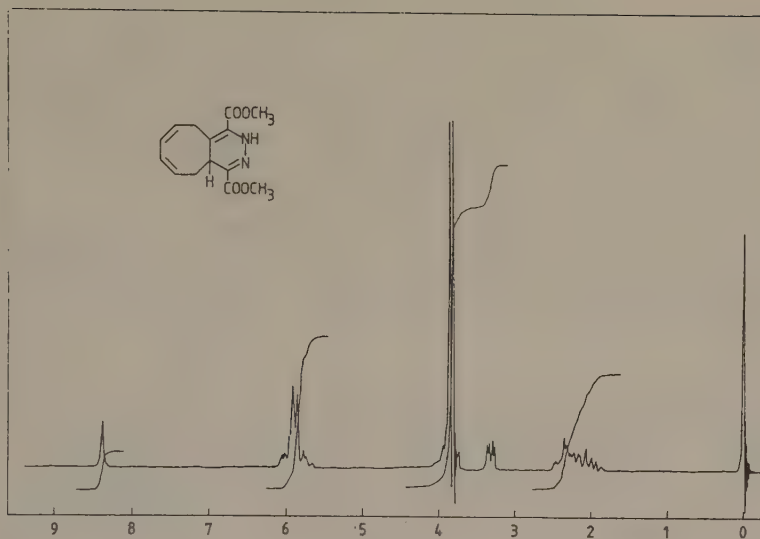


Abb. 24: 100 MHz - $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von Tetrahydrocyclooctapyridazin 26

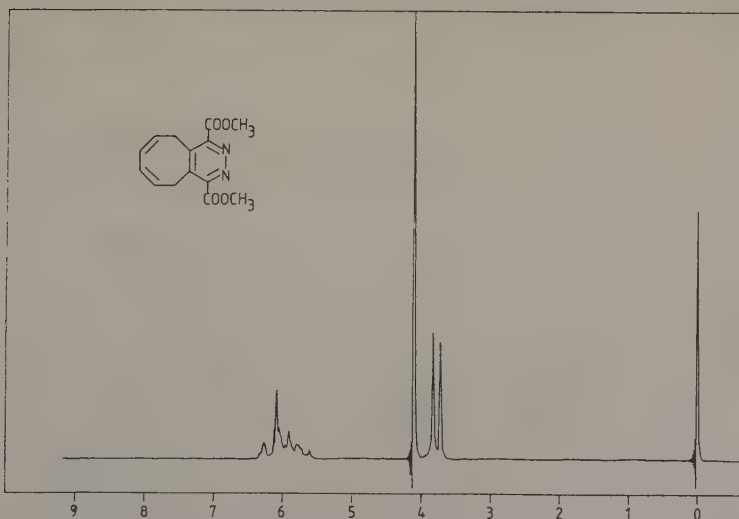
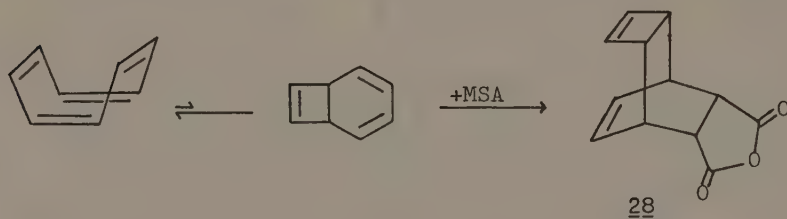


Abb. 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von Dihydrocyclooctapyridazin 27

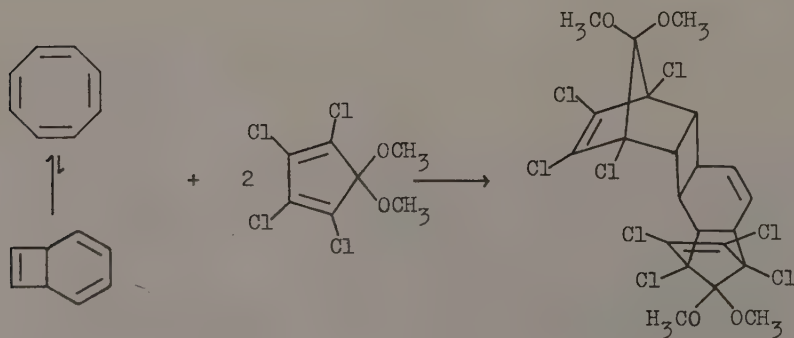
Cyclooctatetraen liegt in einer Wannenform vor und besitzt deshalb kein planares Dien-System, wie es für eine Diels-Alder-Reaktion mit einem Dienophil erforderlich wäre. Daher reagiert Cyclooctatetraen mit Dienophilen nur aus der valenztautomeren Form heraus, dem Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien.

Mit Maleinsäureanhydrid zum Beispiel reagiert Cyclooctatetraen zu dem endo-Addukt 28 mit Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decan-Gerüst /116/.

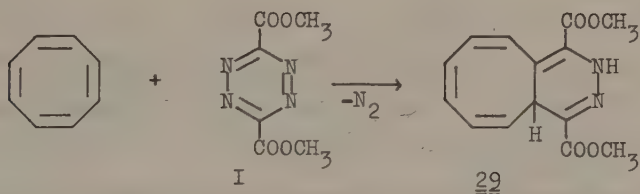


Während eine ganze Reihe von Reaktionen von Cyclooctatetraen mit Dienophilen bekannt sind, wurde bis jetzt nur eine Reaktion beschrieben, bei der Cyclooctatetraen selbst als Dienophil reagiert.

Mit Tetrachlorcyclopentadienonketal reagiert Cyclooctatetraen mit der valenztautomeren bicyclischen Form zu einem 2:1-Addukt /117/.



Bei der Reaktion von überschüssigem Cyclooctatetraen mit Tetrazin I zeigt das Verschwinden der roten Tetrazinfarbe nach drei Tagen den vollständigen Umsatz an. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurden orange Kristalle erhalten. Wie die spektroskopischen Untersuchungen zeigten, wurde hier erstmals ein Diels-Alder-Addukt mit Cyclooctatetraen als Dienophil erhalten, wo also das Cyclooctatetraen in der Achtringform und nicht in der valenztautomeren bicyclischen Form reagierte.

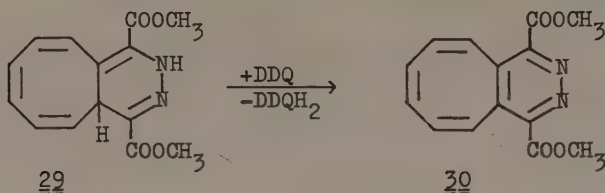


Das NMR-Spektrum des 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a-dihydro-cycloocta[d]pyridazins (29) zeigt zwei Singulets bei 3,8 und 3,87 ppm für die beiden Estermethylgruppen. Das Signal bei 3,91 ppm entspricht dem Methinproton.

Ähnlich wie beim Tropiliden-Addukt 14 erscheint das Signal von einem Olefinproton (an C-10) - bedingt durch den Elektronenzug der konjugierten Sechsringdoppelbindung und durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe der Esterfunktion - bei wesentlich tieferem Feld ($\delta = 7,63$ ppm). Die restlichen fünf Doppelbindungsprotonen bilden ein Multipllett im Bereich von 5,6 bis 6,4 ppm.

Das breite Singulett des Wasserstoffatoms der NH-Gruppe bei 8,94 ppm verschwindet bei Zusatz von D₂O.

Die Oxidation des Diels-Alder-Addukts 29 mit DDQ in siedendem Benzol führte zum 1,4-Bis(methoxycarbonyl)cycloocta[d]pyridazin (30).



Das NMR-Spektrum von Pyridazin 30 ist gegenüber dem Cycloadditionsprodukt 29 wesentlich vereinfacht. Es zeigt nur noch ein Singulett bei 4,08 ppm für die beiden Estermethylgruppen und Signale für sechs olefinische Protonen.

Im Bereich der Doppelbindungsprotonen hat das Spektrum die gleiche Anordnung wie beim Benzocyclooctatetraen, nur daß die Signale nach tiefem Feld verschoben sind.

Es zeigt zwei Sätze von Vinylwasserstoffatomen bei 6,82 ppm (Protonen an C-5 und C-10) und 6,39 ppm (Protonen an C-6 und C-9) als ein AB-Quartett ($J_{AB} = 12 \text{ Hz}$). Die beiden am weitesten vom Pyridazinring entfernten Vinylprotonen (an C-7 und C-8) des Achtrings ergeben ein Singulett bei 6,08 ppm.

Die entsprechenden Werte beim Benzocyclooctatetraen sind 6,47 ppm, 5,92 ppm und 5,77 ppm /118,119/.

Dies spricht für eine wannenförmige Konformation des Cyclooctatetraenrings in beiden Verbindungen.

Im IR-Spektrum ist die NH-Bande verschwunden. Die starken C=O-Valenzschwingungen der Estergruppen erscheinen bei 1735 und 1725 cm^{-1} .

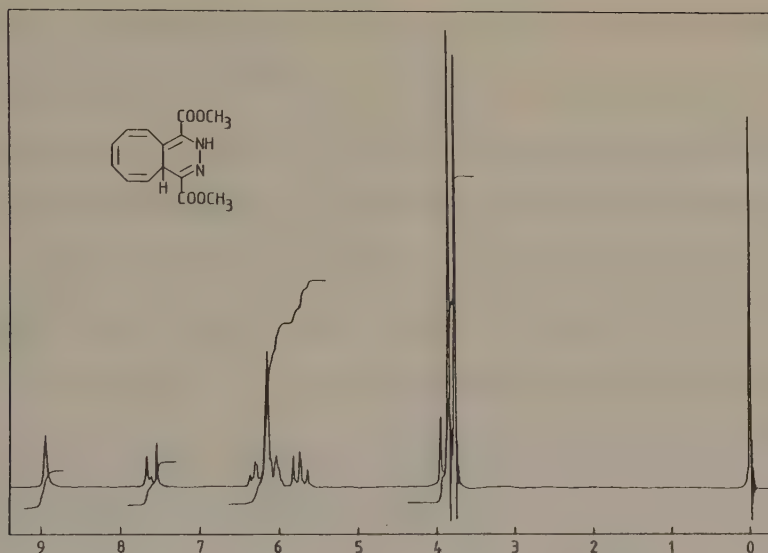


Abb. 26: 100 MHz - ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Dihydrocyclooctapyridazin 29

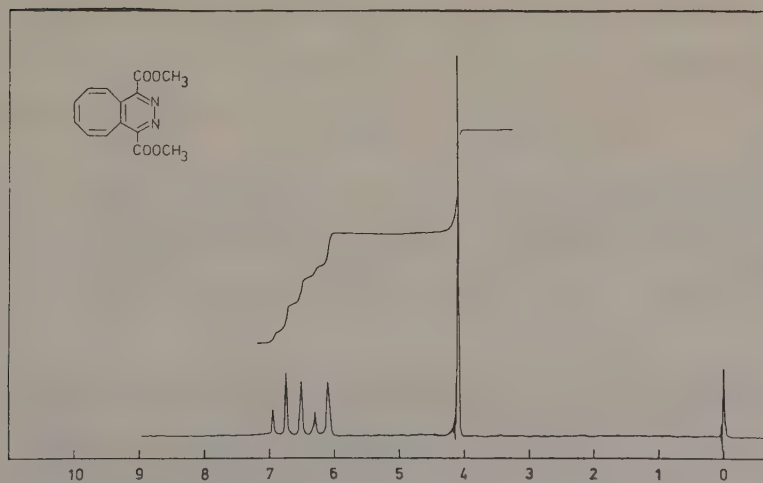
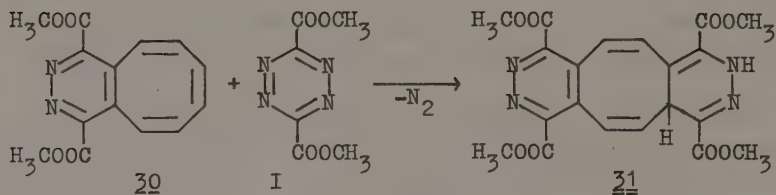


Abb. 27: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-cycloocta[d]pyridazin (30)

Nachdem sowohl bei der Reaktion von Cyclooctatetraen mit Tetrazin I als auch bei der Umsetzung des Dihydropyridazinaddukts 29 mit Tetrazin I kein 2:1-Addukt zu erhalten war, wurde ein Versuch mit dem oxidierten Addukt 30 als Ausgangssubstanz gemacht. Da in dieser Verbindung der Achtring in der Wannenform vorliegt, sollte die dem ankondensierten Pyridazinring gegenüberliegende Doppelbindung eine isolierte Stellung einnehmen, wie auch das NMR-Spektrum (Singulett bei höherem Feld als das AB-System der anderen Doppelbindungsprotonen) zeigt, und für einen weiteren Angriff eines Diens geeignet sein.

Weder mehrtägiges Rückfließen in Methylenchlorid noch in Chloroform führten zu einer Reaktion zwischen dem Cycloocta[d]pyridazin 30 und Tetrazin I.

Nach dreitägigem Erhitzen in Dioxan (Ölbadtemperatur 130°C) wurde aber das gewünschte 2:1-Addukt 31, ein Cyclooctatetraen mit je einem ankondensierten Pyridazin- und Dihydropyridazinring, erhalten.



Das NMR-Spektrum von 1,4,7,10-Tetrakis(methoxycarbonyl)-2,4a-dihydrocycloocta[1,2-d:5,6-d']dipyridazin (31) zeigt erwartungsgemäß zwei Signale für die beiden Estermethylengruppen des Dihydropyridazinrings (Singuletts bei 3,81 und 4,03 ppm) und ein Singulett bei 4,17 ppm für die beiden Estermethylengruppen

des Pyridazinrings. Das Methinproton des Dihydropyridazinrings erscheint als Dublett ($J = 9 \text{ Hz}$) bei 4,52 ppm.

Die Protonen der einen Doppelbindung (C-11, C-12) bilden ein AB-System. Das der Doppelbindung des Dihydropyridazinrings benachbarte Vinylproton (an C-12) erscheint - durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe der Esterfunktion - bei wesentlich tieferem Feld (Dublett bei 8,17 ppm, $J = 14 \text{ Hz}$) als das andere Proton (Dublett bei 6,65 ppm, $J = 14 \text{ Hz}$).

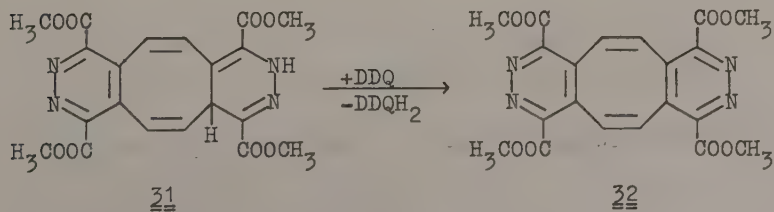
Die Protonen der anderen Doppelbindung (C-5, C-6) des Achtrings sind Teil eines ABX-Systems. Das dem Pyridazinring benachbarte Proton (an C-6) bildet ein Dublett bei 6,92 ppm ($J = 11 \text{ Hz}$).

Die Resonanz des anderen Vinylprotons bei 6,38 ppm ist in ein Quartett ($J = 11$ und 9 Hz) aufgespalten.

Ein breites Singulett bei 8,77 ppm, das auf Zusatz von D_2O verschwindet, entspricht dem NH-Proton.

Das IR-Spektrum zeigt die Valenzschwingungsbande der NH-Gruppe bei 3380 cm^{-1} . Die starken Banden der Carbonylgruppen der Esterfunktionen erscheinen bei 1730 und 1710 cm^{-1} .

Das Bisaddukt 31 konnte in siedendem Benzol unter Stickstoff mit DDQ zum 1,4,7,10-Tetrakis(methoxycarbonyl)cycloocta-[1,2-d : 5,6-d']dipyridazin (32) oxidiert werden.



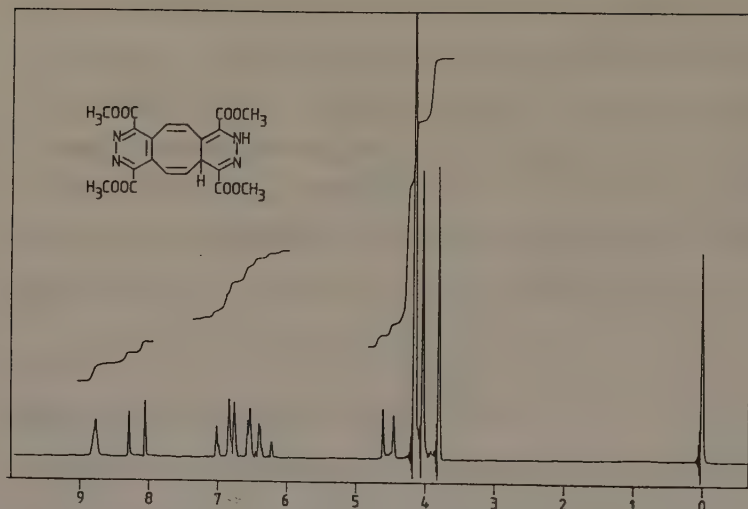


Abb. 28: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Dihydrocyclooctadipyridazin 31

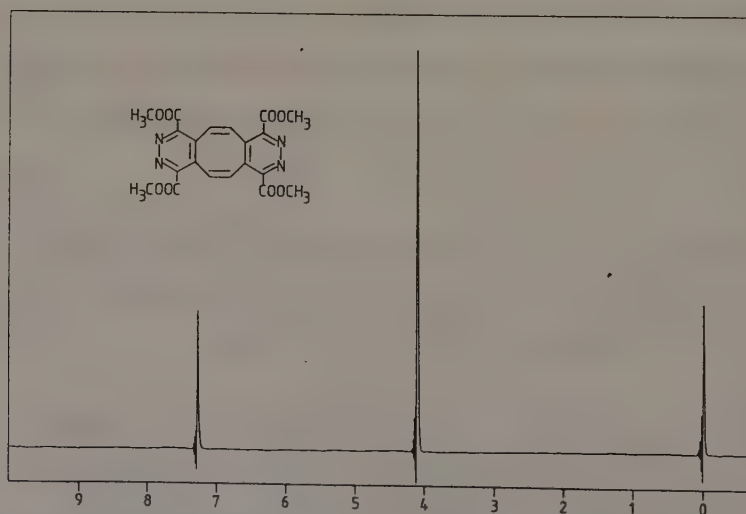
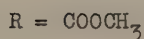
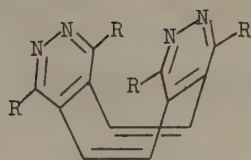


Abb. 29: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Cyclooctadipyrididin 32



32

Das NMR-Spektrum dieser symmetrischen Verbindung ist, wie zu erwarten, sehr einfach.

Es besteht lediglich aus zwei scharfen Singulettts bei 4,12 ppm und 7,27 ppm für die vier äquivalenten Methylestergruppen bzw. für die vier Vinylprotonen des Achtrings.

Im IR-Spektrum erscheint die starke C=O-Valenzschwingungsbande bei 1735 cm^{-1} .

Das Massenspektrum zeigt neben dem Peak des Molekülions bei $m/e = 440$ noch Fragmente, die der Abspaltung von einer bzw. zwei Methoxycarbonylgruppen entsprechen.

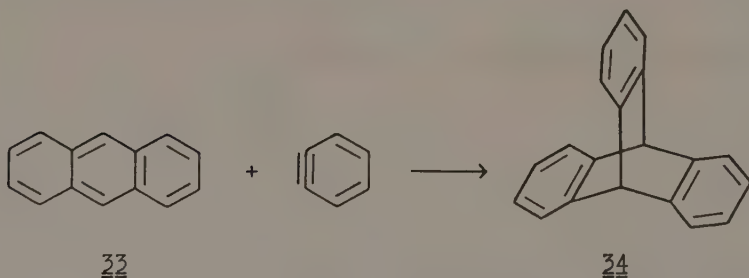
3. Reaktionen von Tetrazinen mit bicyclischen Alkenen

3.1. Darstellung von Diazatriptycenen

Der mittlere Ring des Anthracens kann als Dien fungieren und in einer Diels-Alder-Reaktion mit Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid, Vinylacetat, Fumarsäuredimethylester oder 1,2-Dichlorethen zu bicyclischen Systemen reagieren /120-123/.

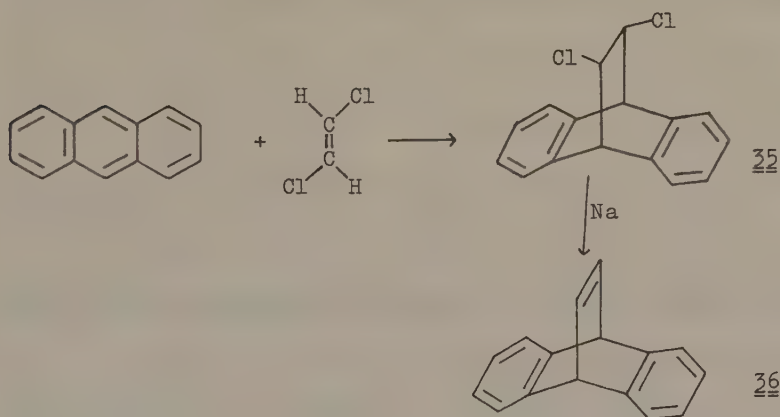
Dehydrobenzol (aus diazotierter Anthranilsäure) addiert sich an Anthracen unter Bildung von Triptycen (Tribenzobarrelen) /124,125/, einer interessanten Verbindung, die sich vom Bicyclo[2.2.2]octatrien (Barrelen) durch dreifache Benzoannelierung ableitet.

Die Ebenen der Benzolringe bilden Winkel von 120° , so daß das Molekül D_{3h} -Symmetrie besitzt.

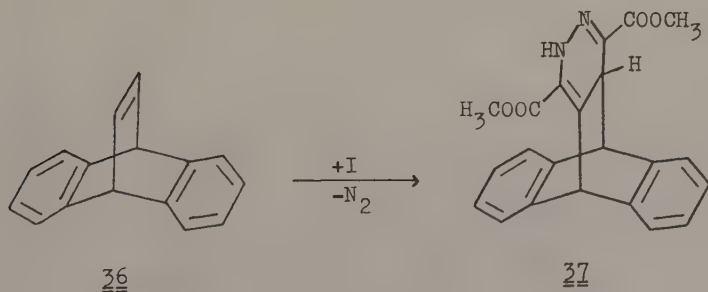


In dieser Arbeit sollten nun azaanalogue Triptycene mit einem, zwei bzw. drei Pyridazinringen (Di-, Tetra- bzw. Hexaaza-triptycene) anstelle von Benzolringen hergestellt werden.

Zuerst wurde Dibenzobarrelen mit Tetrazinen umgesetzt.
Als die beste Darstellungsmöglichkeit von Dibenzobarrelen erwies sich die Diels-Alder-Addition von E-1,2-Dichlorethen an Anthracen und nachfolgende Enthalogenerierung mit Natrium in siedendem Amylalkohol /123,126/.



Dibenzobarrelen reagierte mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) in absolutem Methylenchlorid bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten zu dem Addukt 37 mit Dihydropyridazinstruktur.



Das Methinproton des Dihydropyridazinringes zeigt im NMR-Spektrum durch Kopplung mit dem Brückenkopfwasserstoffatom ein Dublett ($J = 2,5$ Hz) bei 2,77 ppm, das Brückenkopfwasserstoffatom selbst zeigt ebenfalls ein Dublett ($J = 2,5$ Hz) bei 5,89 ppm. Beim anderen Brückenkopfwasserstoffatom ist keine Kopplung möglich, das Singulett ($\delta = 6,23$ ppm) erscheint aber durch den Elektronenzug der Doppelbindung des Dihydropyridazinringes bei tieferem Feld.

Die beiden Methylgruppen der Esterfunktionen ergeben zwei scharfe Singuletts bei 3,84 und 3,97 ppm. Das Multiplett der aromatischen Protonen reicht von 7,03 bis 7,67 ppm.

Ein breites Singulett bei 8,5 ppm verschwindet auf Zusatz von D_2O und muß daher der NH-Gruppe zugeordnet werden.

Im IR-Spektrum erscheint die NH-Valenzschwingungsbande bei 3340 cm^{-1} und die Bande der C=O-Valenzschwingung kommt bei 1710 cm^{-1} .

Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekülions bei $m/e = 374$. Der Basispeak bei $m/e = 178$ entspricht dem Retro-Diels-Alder-Bruchstück Anthracen.

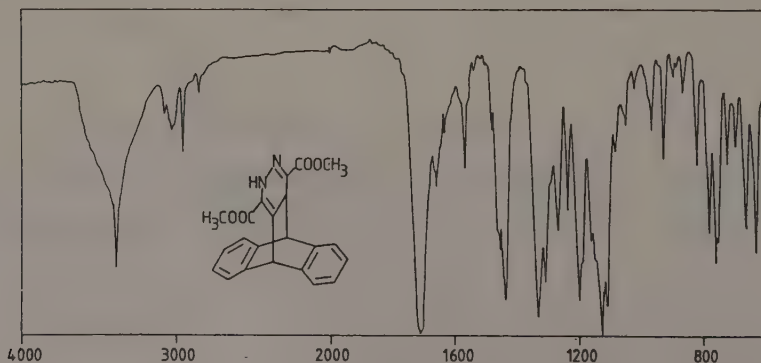


Abb. 30: IR-Spektrum (KBr) des Dihydrodiazatriptycens 37

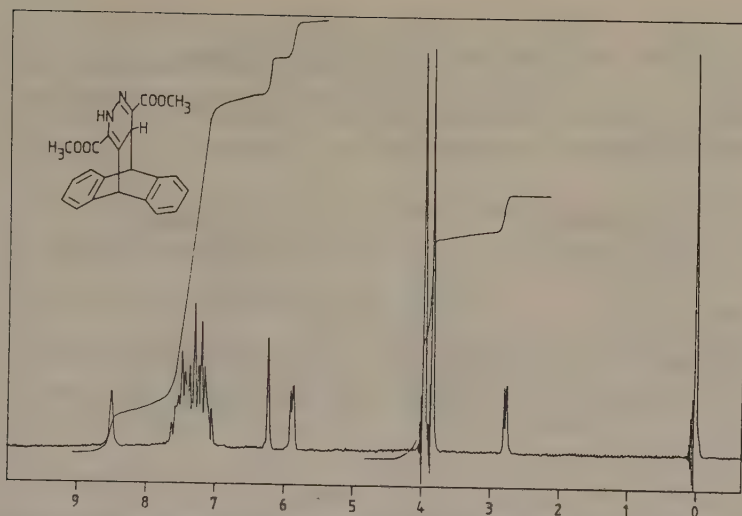


Abb. 31: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Dihydrodiazatriptycens 37

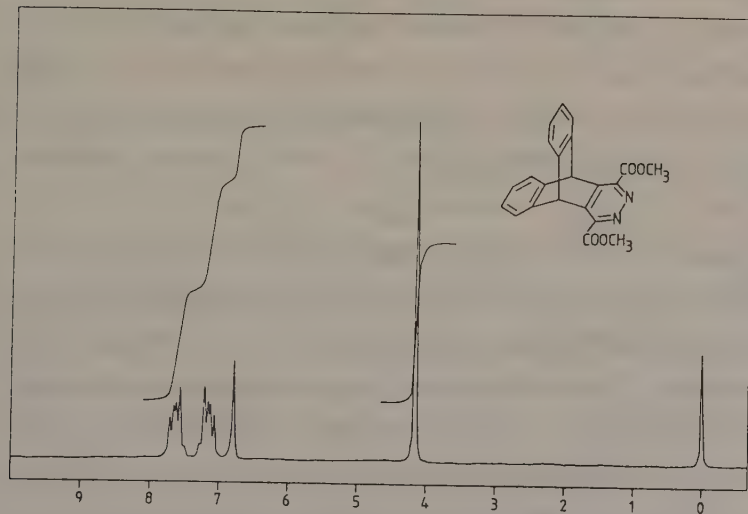
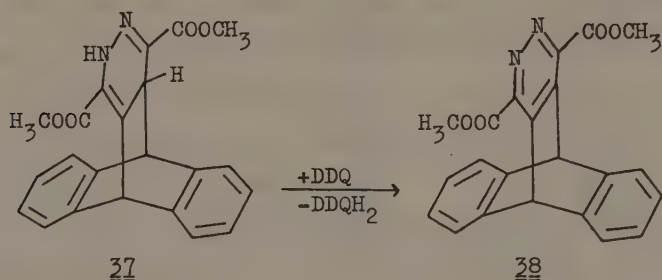


Abb. 32: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Diazatriptycens 38

Die Oxidation des inversen Diels-Alder-Addukts 37 mit DDQ in siedendem Benzol unter Stickstoff führte nach der üblichen chromatographischen Aufarbeitung zum Pyridazin 38.



Das NMR-Spektrum der oxidierten Verbindung ist erheblich einfacher als das des Dihydropyridazinderivats 37.

Sowohl die beiden Estermethylengruppen (Singulett bei 4,15 ppm) als auch die beiden Brückenkopfwasserstoffatome (Singulett bei 6,78 ppm) zeigen nur noch ein Signal bei wesentlich tieferem Feld. Die vier aromatischen Protonen sind paarweise symmetrisch und bilden ein charakteristisches AA'BB'-Spektrum mit dem Zentrum bei 7,37 ppm.

Eine bemerkenswerte Tieffeldverschiebung erfahren die beiden Brückenkopfprotonen im Vergleich zum Triptycen ($\delta = 5,35$ ppm). Da in dem entsprechenden unsubstituierten Diazatriptycen /127/ die chemische Verschiebung der Brückenkopfprotonen ($\delta = 5,53$ ppm) nur unwesentlich von dem Wert des Triptycens abweicht, muß die starke Tieffeldverschiebung beim Diazatriptycen 38 hauptsächlich durch die beiden Methoxycarbonyl-Substituenten des Pyridazinrings ausgelöst werden.

Dies kann einmal durch den induktiven Effekt, den der - durch die stark elektronenziehenden Substituenten - an Elektronen verarmte Pyridazinring auf die Brückenkopfprotonen ausübt, geschehen.

Zum anderen sollte der durch den Raum wirkende Anisotropieeffekt der Carbonylgruppen ebenfalls zu einer Schwächung der Abschirmung der Brückenkopfprotonen führen.

Im IR-Spektrum tritt die starke Valenzschwingungsbande der Carbonylgruppen bei 1725 cm^{-1} auf.

Die Reaktion von 3,6-Diphenyltetrazin (II) mit Dibenzobarrelen (36) erforderte eintägiges Rückfließen in Toluol.

Um zu vermeiden, daß ein Teil des eingesetzten Tetrazins als Oxidationsmittel fungiert (indem es das gebildete Dihydropyridazin-Cycloadditionsprodukt zum Pyridazinderivat oxidiert), wurde dem Reaktionsgemisch etwas p-Benzochinon zugesetzt.

Nach beendeter Reaktion schieden sich aus der Lösung schwarze Chinhydronkristalle ab. Aus dem Filtrat wurde durch Chromatographie das Diazatriptycen 39 erhalten.

Als Nebenprodukte wurden noch Anthracen und 3,6-Diphenylpyridazin isoliert, die offensichtlich durch Retro-Diels-Alder-Reaktion des intermediär gebildeten Dihydropyridazin-Additionsproduktes entstanden sind.

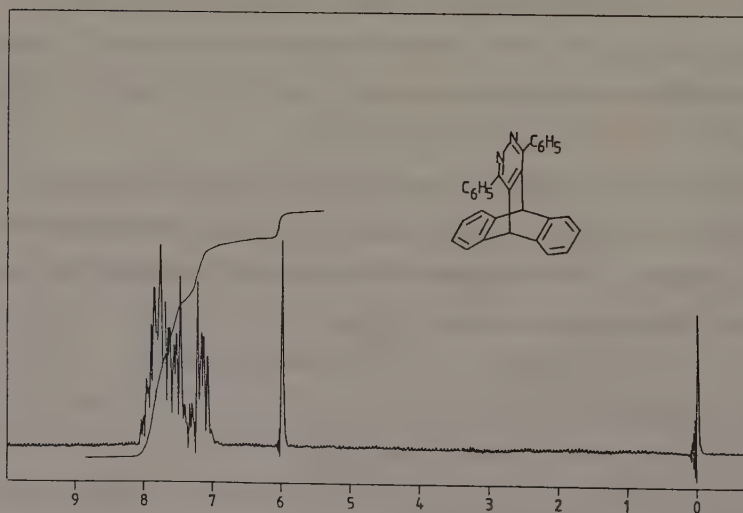
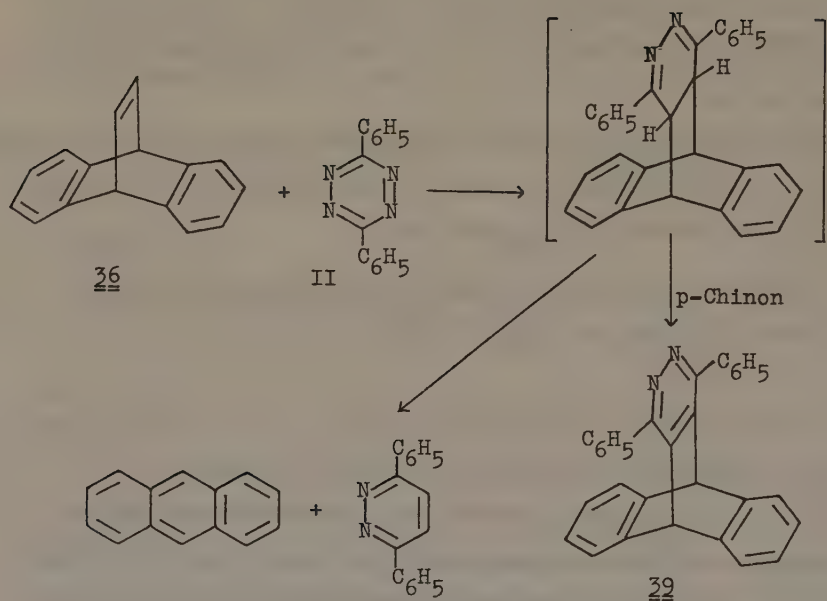


Abb. 33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von Diphenyldiazatriptycenen **39**

Das NMR-Spektrum des symmetrischen Diazatriptycens 39 zeigt ein Singulett für die beiden Brückenkopfwasserstoffatome bei 6,0 ppm.

Die Protonen der beiden o-disubstituierten Benzolringe bilden ein AA'BB'-System mit dem Zentrum bei 7,34 ppm.

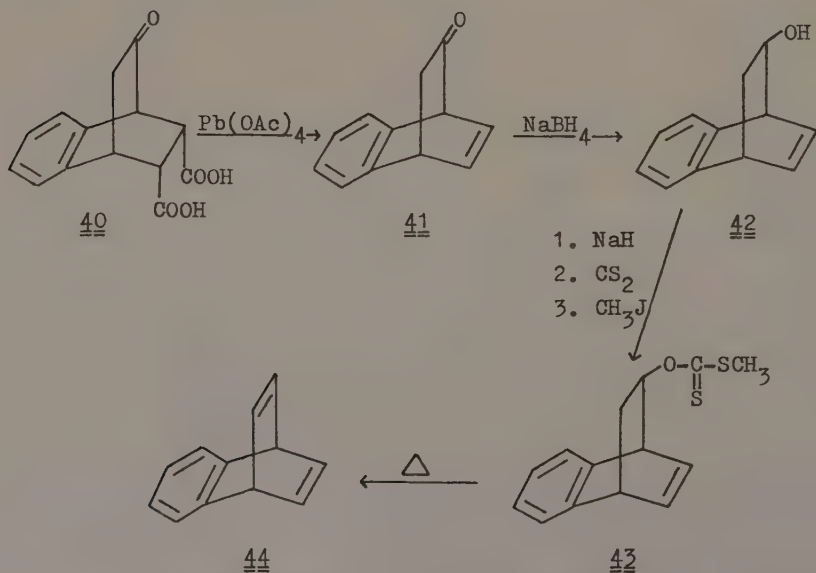
Das Multiplett bei 7,76 ppm entspricht den Protonen der beiden monosubstituierten Benzolringe.

Auch hier ist eine Tieffeldverschiebung der Brückenkopfwasserstoffatome gegenüber dem Triptycen ($\delta = 5,35$ ppm) zu beobachten, allerdings nicht so stark wie beim Diazatriptycen 38 ($\delta = 6,78$ ppm).

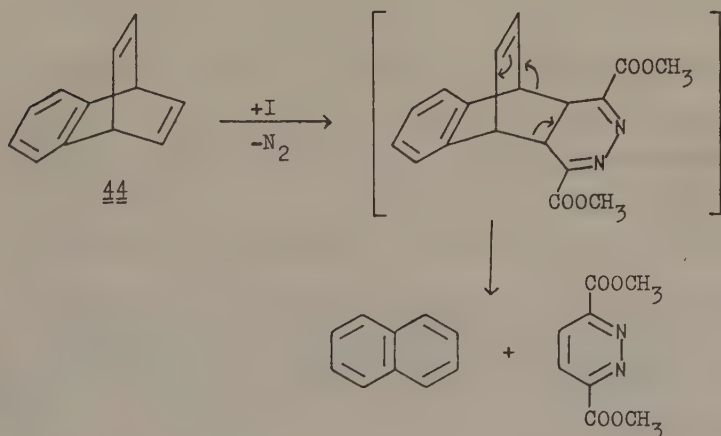
3.2. Reaktion von 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin mit Benzobarrelen

Zur Darstellung von Tetraazatriptycen wurde Benzobarrelen (44) mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) zur Reaktion gebracht.

Das Benzobarrelen lässt sich in einer Sechsstufenreaktion herstellen. Die durch Verseifen des aus β -Naphthol und Maleinsäureanhydrid gebildeten Diels-Alder-Addukts /128/ erhaltene Dicarbonsäure 40 wird mit Bleitetraacetat zum Benzobarrelenon 41 oxidiert. Der durch Natriumboranat-Reduktion des Ketons 41 erhaltene Alkohol 42 wird in den Xanthogensäureester 43 überführt. Die Pyrolyse des Methylxanthogenats 43 nach Tschugaew führt zum Benzobarrelen /118/.



Benzobarrelen (44) reagierte in absolutem Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit Tetrazin I unter Stickstoffentwicklung. Nach beendeter Reaktion wurde aber nicht das gewünschte Bisaddukt, sondern Naphthalin und 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazin erhalten.



Zunächst wird bei dieser Reaktion zwar das Monoaddukt gebildet. Dieses Dihydropyridazinderivat spaltet sich aber sofort in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in Naphthalin und 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazin.

Während bei der Umsetzung von Dibenzobarrelen (36) mit 3,6-Diphenyltetrazin (II) der Zerfall zu Anthracen und 3,6-Diphenylpyridazin nur als Nebenreaktion in Erscheinung trat, wird hier der Zerfall zur Hauptreaktion.

3.3. Reaktionen von 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin mit bicyclischen Dien

Wenn man anstelle von Bicyclo[2.2.2]octatrienen Bicyclo[2.2.2]-octadiene einsetzt, sollte bei der Reaktion mit Tetrazinen der Zerfall des gebildeten Adduktes nicht eintreten.

Deshalb wurde Bicyclo[2.2.2]octadien (46) mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) umgesetzt.

Als Ausgangssubstanz zur Herstellung des Diens wurde zunächst das Diels-Alder-Addukt aus 1,3-Cyclohexadien /129-131/ und Acrylsäuremethylester /132/ gewählt. Wegen des anhaftenden baldrianartigen Geruchs wurde aber das Addukt mit Acrylnitril /133/ vorgezogen. Nach Verseifen zur Carbonsäure 45c wurde über Curtius-Abbau und Cope-Eliminierung /134-137/ das Dien 46 /138/ hergestellt.



a X = COOCH₃

f X = N=C=O

b X = CN

g X = NHCOOCH₃

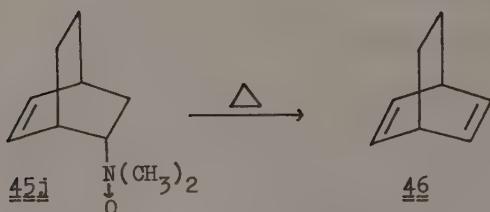
c X = COOH

h X = NHCH₃

d X = COCl

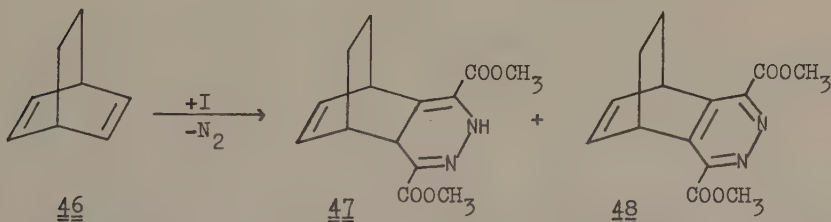
i X = N(CH₃)₂

e X = CON₃



Bicyclo[2.2.2]octadien (46) reagierte mit Tetrazin I in Methylenchloridlösung bei Raumtemperatur unter heftiger Stickstoffentwicklung.

Chromatographisch wurden zwei Produkte isoliert, das Dihydropyridazin-Monoaddukt 47 und das oxidierte Addukt 48.



Das NMR-Spektrum von Dihydropyridazin 47 zeigt als charakteristische Signale zwei Singulettts bei 3,85 und 3,91 ppm für die beiden unterschiedlichen Estermethygruppen, ein Multiplett bei 6,15 ppm für die Vinylprotonen und ein breites - durch D₂O austauschbares - Singulett bei 6,84 ppm für die NH-Gruppe.

Das überwiegend gebildete Pyridazin 48 zeigt im NMR-Spektrum ein Multiplett für die vier Wasserstoffatome der Ethylenbrücke, das Singulett der beiden Estermethygruppen bei 4,16 ppm, ein Multiplett für die beiden Brückenkopfwasserstoffatome bei 5,05 ppm und ein Quartett bei 6,63 ppm für die Protonen der Vinylgruppe.

Während im IR-Spektrum des Dihydropyridazins 47 bei 3380 cm⁻¹ die starke Bande der NH-Valenzschwingung in Erscheinung trat, ist diese im Pyridazin 48 verschwunden. Die stärkste Bande entspricht der C=O-Valenzschwingung (1720 und 1715 cm⁻¹).

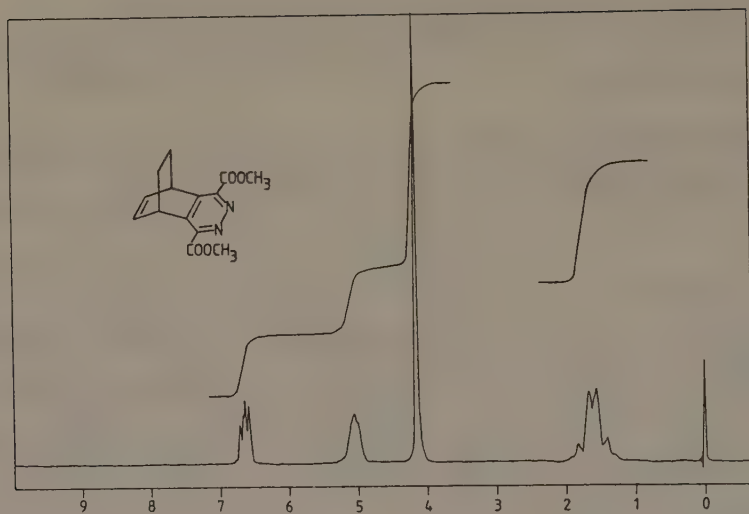


Abb. 34: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,8-dihydro-5,8-ethanophthalazin (48)

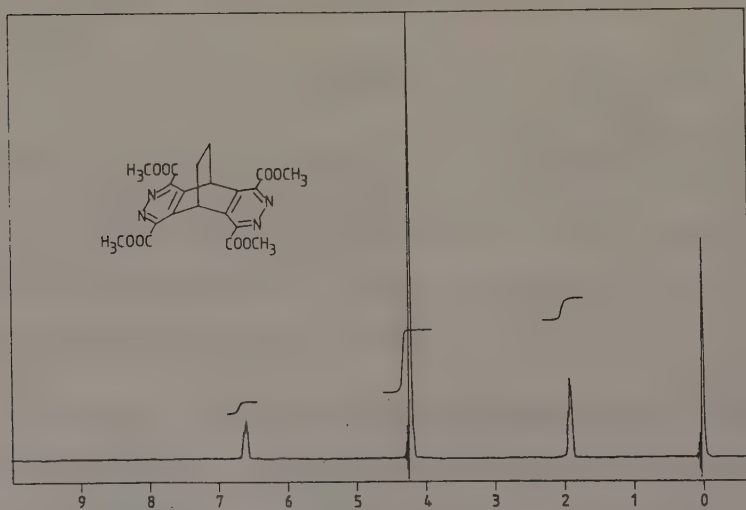
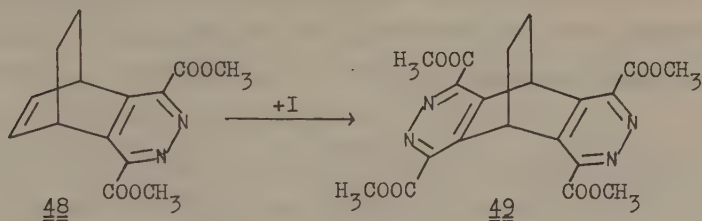


Abb. 35: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Dipyrizadin 49

Zweitägiges Rückfließen des oxidierten Monoaddukts 48 mit der doppelten molaren Menge Tetrazin I in Methylenchlorid führte zum oxidierten Bisaddukt 49.



Gegenüber dem Monoaddukt 48 sind beim Bisaddukt 49 im NMR-Spektrum alle entsprechenden Signale nach tieferem Feld verschoben. Die Wasserstoffatome der Ethylenbrücke bilden ein Multiplett bei 1,9 ppm, die vier Estermethylengruppen erscheinen als Singulett bei 4,21 ppm, das Triplet der Brückenkopfwasserstoffatome ist bereits im Bereich olefinischer Protonen zu finden ($\delta = 6,58$ ppm).

Interessant ist ein Vergleich der chemischen Verschiebung der Brückenkopfprotonen von Bicyclo[2.2.2]octadien (46), Monoaddukt 48 und Bisaddukt 49.

Verbindung	<u>46</u>	<u>48</u>	<u>49</u>
chem. Verschiebung (ppm)	3,57	5,05	6,58

Tab.1: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Brückenkopfprotonen der Bicyclo[2.2.2]octadiene 46, 48 u. 49

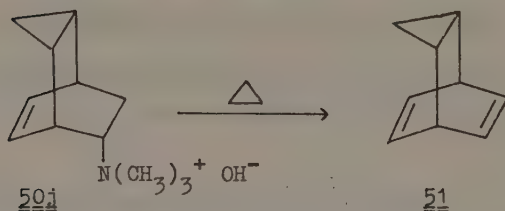
Der Ersatz einer Doppelbindung des Bicyclo[2.2.2]octadiens (46) durch einen 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazinring führt also zu einer Tieffeldverschiebung der Brückenkopfprotonen von etwa 1,5 ppm.

Im Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (51) /139/ ist eine Doppelbindung des Barrelens durch einen Dreiring ersetzt.

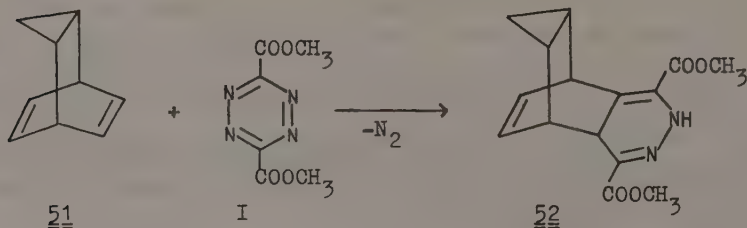
Die Verbindung wurde - ausgehend vom Diels-Alder-Addukt 50a aus Tropiliden und Acrylnitril /140/ - in einer elfstufigen Reaktionsfolge hergestellt.



- | | | | |
|---|----------------------|---|--|
| a | X = CN | f | X = NHCOOCH ₃ |
| b | X = COOH | g | X = NHCH ₃ |
| c | X = COCl | h | X = N(CH ₃) ₂ |
| d | X = CON ₃ | i | X = N(CH ₃) ₃ ⁺ J ⁻ |
| e | X = N=C=O | | |



Das tricyclische Dien 51 setzte sich mit Tetrazin I in Methylenchlorid bei Raumtemperatur zu dem Monoaddukt 52 mit Dihydropyridazinstruktur um.



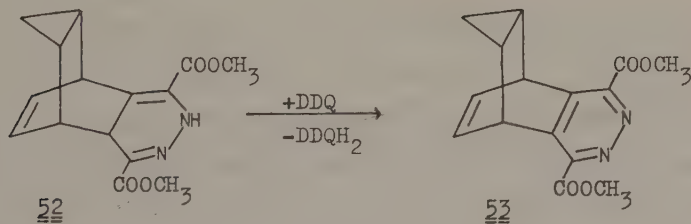
Dabei reagiert die zum Dreiring anti-ständige Doppelbindung, wie ein Vergleich der NMR-Spektren von Ausgangsverbindung und Produkt zeigt.

Die 51 zeigt eine unterschiedliche chemische Verschiebung für die Protonen der beiden Doppelbindungen. Der Wert für die zum Dreiring syn-ständige Doppelbindung liegt bei 5,9 ppm, der für die anti-ständige Doppelbindung bei 6,52 ppm.

Im Addukt 52 erscheint das Multiplett der Olefinprotonen bei 5,98 ppm. Damit ist sicher, daß die weniger gehinderte anti-ständige Doppelbindung reagiert hat.

Dafür sprechen auch die kaum veränderten Werte der chemischen Verschiebung der Dreiringprotonen ($\delta = 0,32$ und $1,12$ ppm) des Addukts 52 im Vergleich zur Ausgangsverbindung 51 ($\delta = 0,5$ und $1,05$ ppm).

Das Diels-Alder-Addukt 52 ließ sich in siedendem Benzol mit DDQ zum Pyridazin 53 oxidieren.



Im NMR-Spektrum erscheinen die Dreiringprotonen zwischen 0,57 und 1,5 ppm. Die beiden Estermethylgruppen ergeben auf Grund der symmetrischen Struktur nur ein Signal bei 4,15 ppm.

Das Multiplett der beiden Brückenkopfwasserstoffatome bei 5,32 ppm ist gegenüber dem entsprechenden Wert des Diens 51 ($\delta = 3,52$ ppm) beträchtlich nach tiefem Feld verschoben. Ein Quartett bei 6,27 ppm entspricht den beiden Protonen der Vinylgruppe.

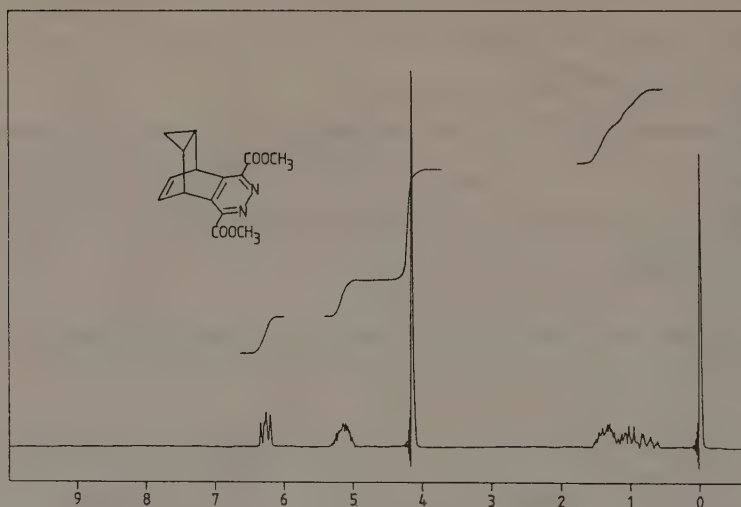


Abb. 36: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Pyridazin 53

3.4. Darstellung von Tetraazatriptycenen

Die vorangegangenen Versuche zeigten, daß Bicyclo[2.2.2]octatriene zwar Addukte mit Tetrazinen bilden, diese aber leicht wieder in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zerfallen.

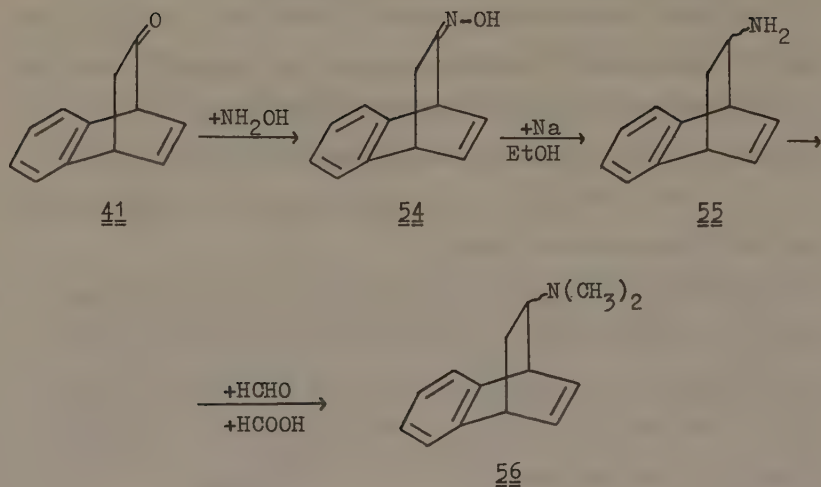
Lediglich bei zweifacher Benzoannelierung des Barrelens sind Cycloadditionsaddukte faßbar.

Ist dagegen eine Doppelbindung blockiert, z.B. durch Hydrierung oder Cyclopropanierung, so sind ohne Schwierigkeiten Diels-Alder-Addukte zu erhalten, wie dies im Falle des Bicyclo[2.2.2]octadiens (46) und des Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-diens (51) gezeigt wurde.

Deshalb sollte im folgenden von Bicyclo[2.2.2]octadienen ausgegangen werden und erst nach erfolgter Adduktbildung die dritte Doppelbindung eingeführt werden. Durch erneute Reaktion mit Tetrazin sollten dann die gewünschten Tetraaza- und Hexaazatriptycene darstellbar sein.

Als Ausgangssubstanz für die Herstellung von Tetraazatriptycen wurde das Benzobarrelenon (41) gewählt.

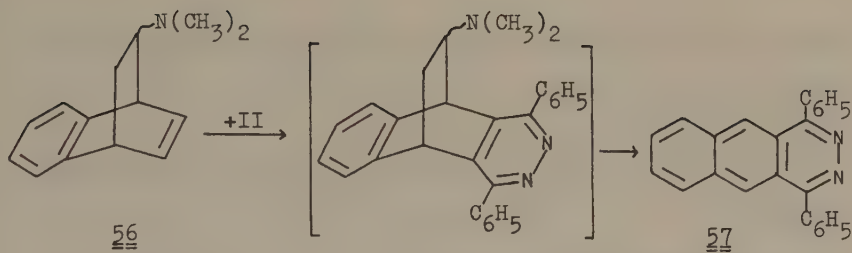
Dieses Keton wurde mit Hydroxylamin in das Oxim 54 überführt. Bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran wurde aber nicht das gewünschte Amin, sondern Naphthalin erhalten. Bei Verwendung von Natrium in Ethanol als Reduktionsmittel konnte dann das Amin 55 erhalten werden. Durch Eschweiler-Clarke-Reaktion wurde das Amin methyliert.



Das Dimethylamino-Alken 56 sollte nun mit 3,6-Diphenyltetrazin (II) zum Diels-Alder-Addukt umgesetzt werden. Anschließend sollte durch Cope- oder Hofmann-Eliminierung eine Doppelbindung eingeführt werden, um dann durch Reaktion mit weiterem Tetrazin das Tetraazatriptycen zu erhalten.

Überraschenderweise wurde aber bei der Reaktion von Alken 56 mit 3,6-Diphenyltetrazin das erwartete Diels-Alder-Addukt nicht erhalten. Sowohl in siedendem Toluol als auch in siedendem Benzol wurde - neben Dihydotetrazin - nur das Naphthopyridazin 57 gebildet.

Es muß zwar eine Adduktbildung stattgefunden haben, aber trotz keineswegs drastischer Reaktionsbedingungen ist anschließend die Brücke abgesprengt worden.



Das NMR-Spektrum des 1,4-Diphenyl-2,3-diazaanthracens (57) zeigt ein Multiplett im Bereich von 7,5 bis 8,2 ppm (14 H). Das Singulett bei 8,79 ppm kommt den beiden Protonen des mittleren Ringes zu, die durch den Elektronenzug des Pyridazin-ringes eine stärkere Entschirmung erfahren als dies beim Anthracen ($\delta = 8,31$ ppm) der Fall ist.

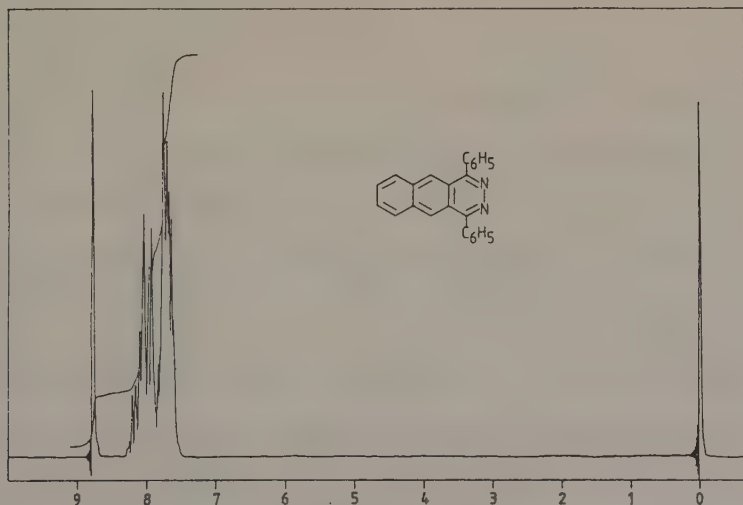
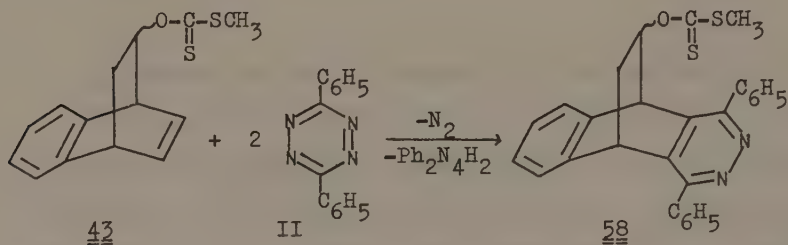


Abb. 37: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von 1,4-Diphenyl-2,3-diazaanthracen (57)

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung eines Tetraazatriptycens bot die Umsetzung von 3,6-Diphenyltetrazin (II) mit dem Methylxanthogenat 43.

In siedendem Xylol wurde das oxidierte Diels-Alder-Addukt 58 gebildet.



Das Produkt bestand - ebenso wie die Ausgangsverbindung - aus einem Isomerengemisch (syn- bzw. anti-ständige Estergruppe in Bezug auf den annelierten Benzolring), wie das Auftreten von zwei Signalen im NMR-Spektrum bei 2,42 und 2,33 ppm (CDCl_3) für die Methylgruppe des Xanthogenats zeigte.

Die beiden Isomeren ließen sich chromatographisch trennen.

Um die optimalen Reaktionsbedingungen für die Pyrolyse des Xanthogenats 58 zu ermitteln, wurde ein Versuch im NMR-Röhrchen gemacht.

In Deuterobrombenzol erschienen die beiden Signale der Methylgruppen der isomeren Xanthogensäureester bei 2,22 und 2,12 ppm. Nach einstündigem Erhitzen auf 180°C zeigte das NMR-Spektrum noch keine Veränderung. Die Temperatur wurde daraufhin um 10° gesteigert. Jetzt erschienen nach einstündiger Reaktionszeit zwei neue Signale im NMR-Spektrum (Quartett bei 5,63 ppm und

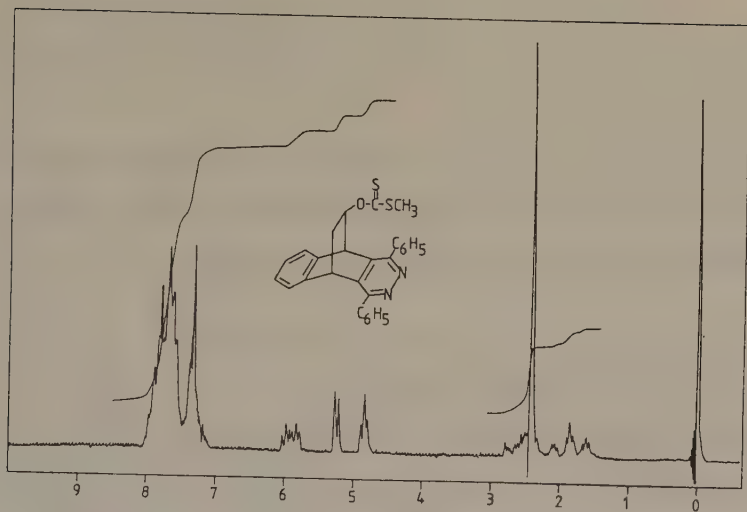


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Methylxanthogenat 58

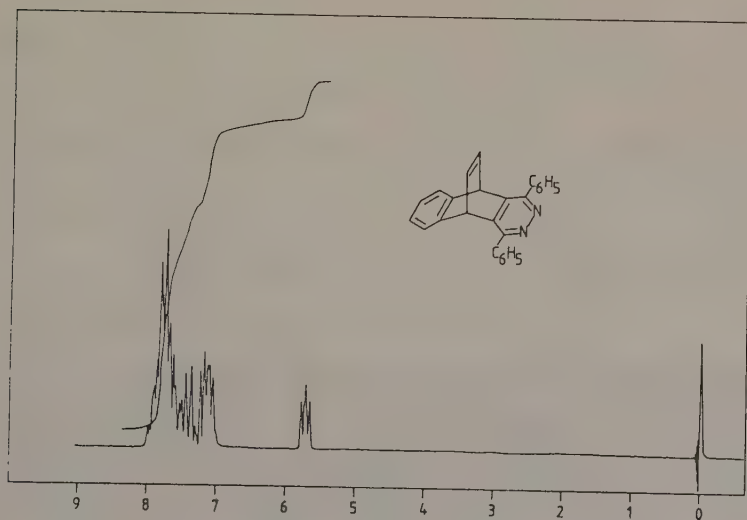


Abb. 39: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Diphenyldiazadibenzobarrelen 59

Multiplett bei 6,86 ppm), die auf die Bildung des gewünschten Alkens hinwiesen. Gleichzeitig verkleinerten sich die Signale für die Ausgangsverbindung.

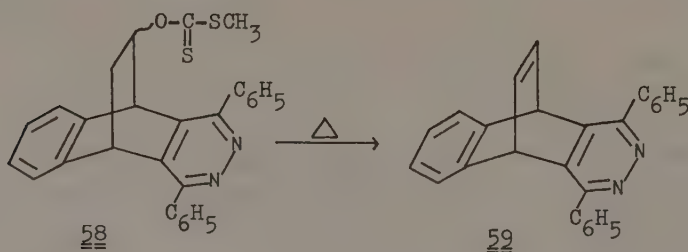
Weitere Signale bei 1,76 ppm, 1,87 ppm und 1,98 ppm kann man dem bei der Pyrolyse gebildeten Methylmercaptan sowie Additionsverbindungen dieser Verbindung an das entstandene Alken zuordnen.

Nach acht Stunden Reaktionszeit bei 190°C hatte sich die Ausgangsverbindung weitgehend umgesetzt.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden nun auf einen größeren Ansatz übertragen.

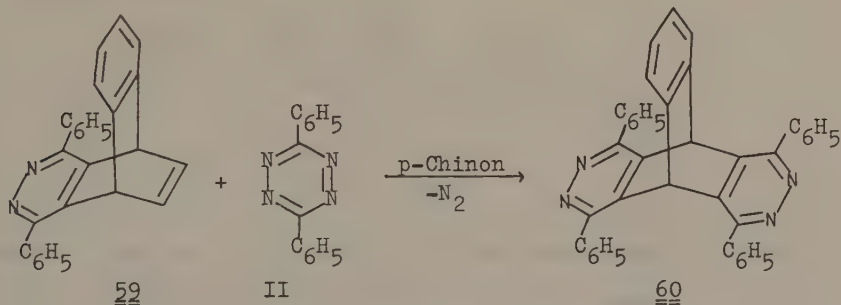
Das Xanthogenat 58 wurde in o-Dichlorbenzol gelöst und bei einer Ölbadtemperatur von 200°C acht Stunden pyrolysiert.

Nach chromatographischer Aufarbeitung wurde das Alken 59 erhalten.



Im Massenspektrum erscheint neben dem Molekülionpeak bei $m/e = 358$ ein Signal bei $m/e = 202$ ($M^+ - \text{Naphthalin} - \text{N}_2$; base peak) und bei $m/e = 128$ (Naphthalin).

Diazadibenzobarrelen 59 wurde in Gegenwart von p-Benzochinon mit 3,6-Diphenyltetrazin (II) in Xylol einen Tag gerückflußt. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurde das Tetraazatriptycen 60 erhalten.



Die symmetrische Verbindung hat ein einfaches NMR-Spektrum. Das Singulett bei 6,5 ppm entspricht den beiden Brückenkopfprotonen, während das Signal bei 7,6 ppm 24 aromatische Protonen anzeigt.

Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekülions bei $m/e = 562$. Der base peak bei $m/e = 332$ entspricht der Abspaltung eines Diphenylpyridazinrings aus dem Molekül.

Der sukzessive Ersatz von Benzolringen durch elektronenziehende Diphenylpyridazinringe im Triptycen bewirkt eine Tieffeldverschiebung der Brückenkopfwasserstoffatome von 5,35 ppm (Triptycen) über 6,0 ppm (Diazatriptycen 39) nach 6,5 ppm (Tetraazatriptycen 60).

Verbindung	Triptycen	<u>32</u>	<u>60</u>
chem. Verschiebung (ppm)	5,35	6,0	6,5

Tab.2: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Brücken-kopfprotonen verschiedener (azaanaloger) Triptycene

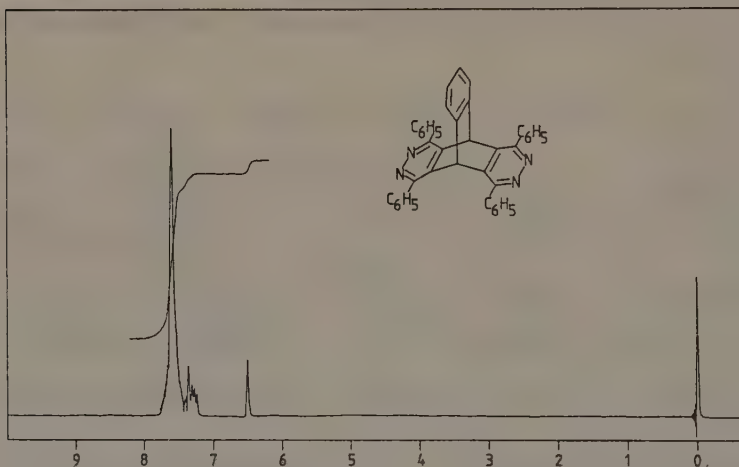


Abb. 40: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Tetraazatriptycen 60

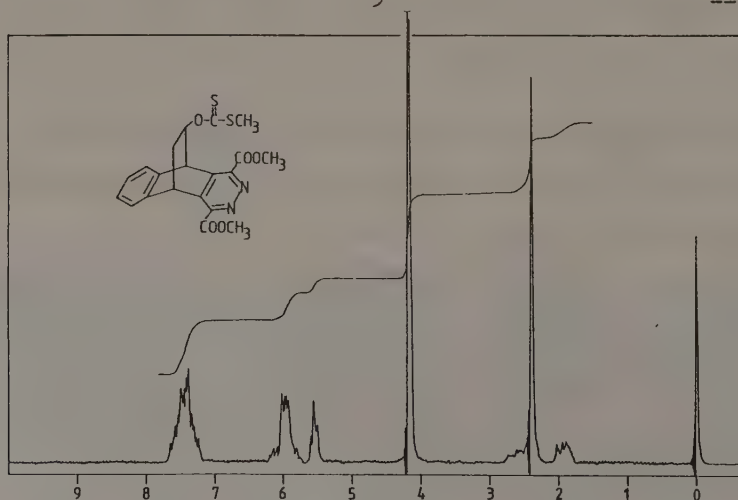
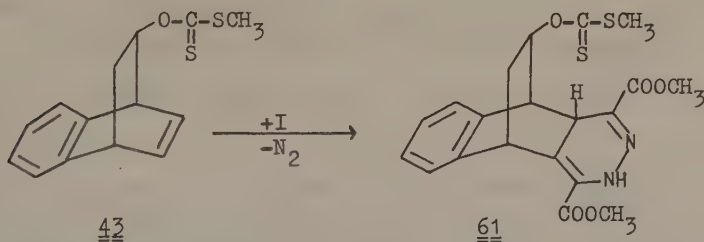


Abb. 41: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Methylxanthogenat 62

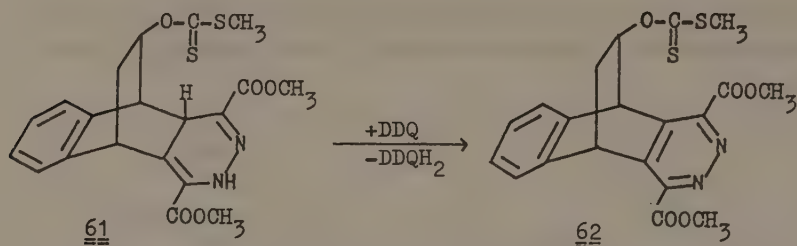
Auf dem gleichen Weg wie der eben beschriebenen Reaktion sollte über die Tschugaew-Reaktion das Tetrakis(methoxycarbonyl)tetraazatriptycen hergestellt werden.

Das Alken 43 reagierte mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) bei Raumtemperatur in Methylenchlorid zu dem Dihydropyridazin-Addukt 61.



Das NMR-Spektrum zeigt als charakteristische Signale ein Singulett bei 2,57 ppm für die Xanthogenatmethylgruppe, ein Dublett bei 3,37 ppm für das Methinproton des Dihydropyridazinrings, zwei Singuletts für die beiden Estermethylgruppen bei 3,79 und 3,93 ppm, ein Multiplett bei 5,04 ppm für die Brückenkopfprotonen, ein Multiplett bei 5,5 ppm für das zur Xanthogenatgruppe α -ständige Brückenwasserstoffatom und ein breites - durch D_2O austauschbares - Singulett bei 8,73 ppm für die NH-Gruppe. Sowohl im Alken 43 als auch im oxidierten Addukt 62 ist die chemische Verschiebung der Brückenkopfprotonen - bedingt durch den Methylxanthogenatrest - unterschiedlich. Im Addukt 61 fallen die Signale der Brückenkopfprotonen zusammen. Dies schließt die andere mögliche 1,4-Dihydropyridazinstruktur aus, bei der ein Brückenkopfproton (Allylstellung und Nachbarschaft zur Xanthogenatgruppe) bei tieferem Feld erscheinen müßte.

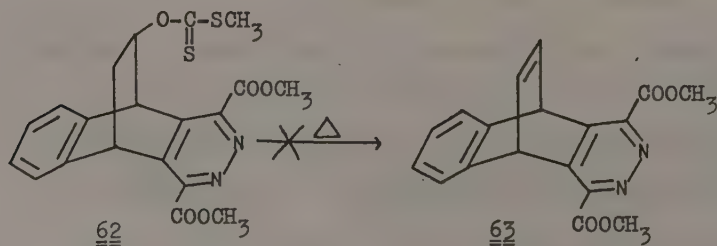
Die Oxidation des Diels-Alder-Addukts 61 mit DDQ in siedendem Benzol führte zum Pyridazinderivat 62.



Im NMR-Spektrum ist das Signal der Methylgruppe des Xanthogensäureesters (Singulett bei 2,4 ppm) dem Multipllett der Methylenprotonen überlagert. Die beiden Estermethylgruppen ergeben zwei eng benachbarte Singuletts bei 4,16 und 4,18 ppm.

Eines der beiden Brückenkopfprotonen erscheint als Triplet bei 5,56 ppm, das Signal des anderen fällt mit dem der H-C-O-Gruppierung zusammen ($\delta = 5,97$ ppm). Das Multipllett der aromatischen Protonen erscheint bei 7,45 ppm.

Das Xanthogenat 62 wurde unter verschiedenen Bedingungen pyrolysiert, um zu dem Diazadibenzobarrelen 63 zu gelangen, das dann mit weiterem Tetrazin I zum entsprechenden Tetraazatriptycen umgesetzt werden sollte.

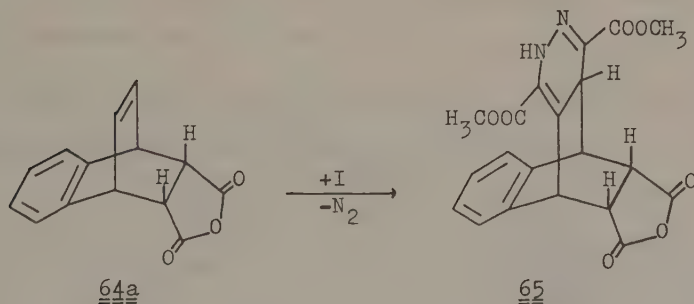


Das gewünschte Alken 63 konnte aber nicht erhalten werden, da offensichtlich die Zersetzung des Pyridazinrings der Xanthogenateliminierung den Rang ablief.

Auf der Suche nach Möglichkeiten zur Darstellung von Tetraazatriptycenen wurde auch das Diels-Alder-Addukt aus Naphthalin und Maleinsäureanhydrid hergestellt /141-143/.

Das gebildete Addukt, das als exo/endo-Isomerengemisch anfiel, wurde mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) umgesetzt. Nach dreitägiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur in Methylenchloridlösung wurde das Reaktionsgemisch chromatographiert.

Die erste Fraktion enthielt nichtumgesetztes Ausgangsmaterial in Form des endo-Addukts 64b, anschließend wurde das Dihydropyridazin-Produkt 65 als einheitliche Verbindung eluiert.



Bei der Umsetzung des exo/endo-Isomerengemisches des Naphthalin-Maleinsäureanhydrid-Adduktes mit Tetrazin I reagierte unter diesen Reaktionsbedingungen also lediglich das für einen Angriff des Tetrazins besser geeignete exo-Isomere 64a, während das endo-Isomere 64b unberührt blieb.

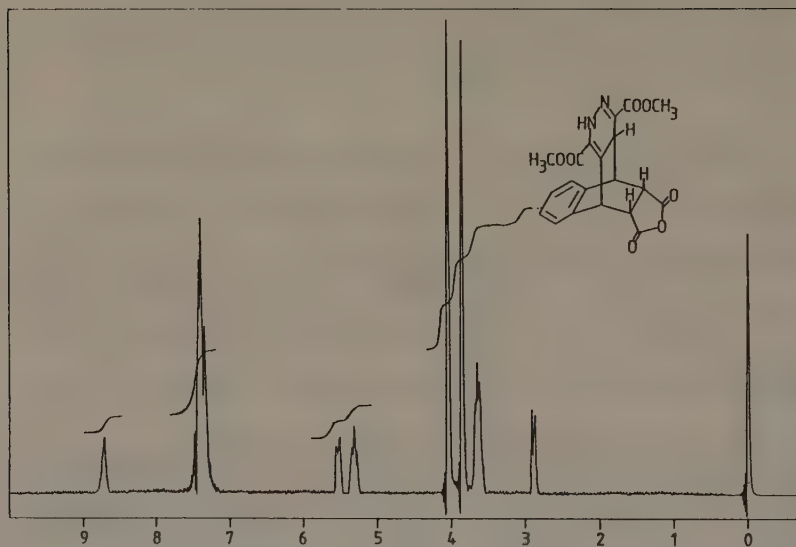


Abb. 42: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Dicarbonsäureanhydrid **65**

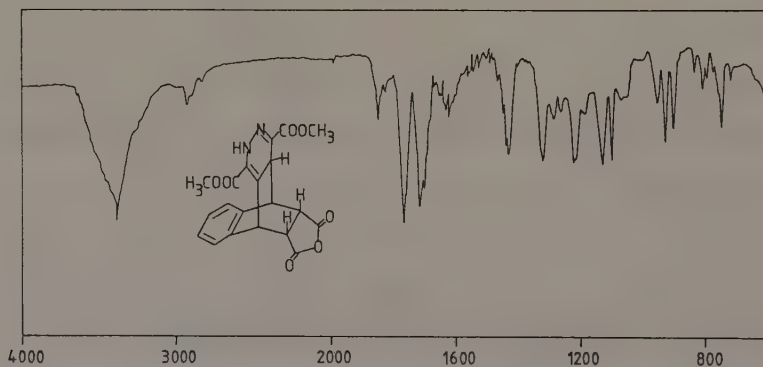
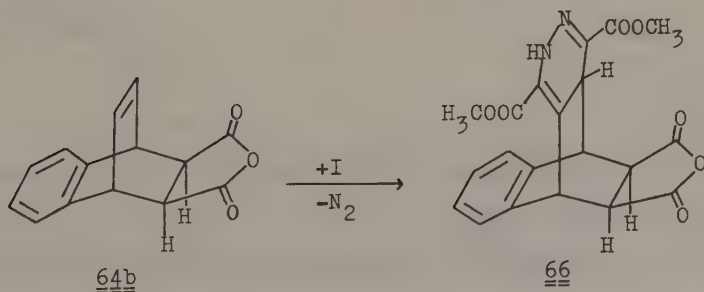


Abb. 43: IR-Spektrum (KBr) von Dicarbonsäureanhydrid **65**

Im NMR-Spektrum von Addukt 65 ist bei 2,89 ppm das Dublett des Methinprotons des Dihydropyridazinrings zu sehen. Die beiden Protonen, die dem Anhydridring angehören, ergeben bei 3,65 ppm ein Triplet. Die beiden Singulets der Estermethylgruppen erscheinen bei 3,86 und 4,06 ppm. Das Multiplett bei 5,31 ppm und das Dublett bei 5,53 ppm (Allylstellung zum Dihydropyridazinring) ist den beiden Brückenkopfprotonen zuzuordnen. Die aromatischen Protonen zeigen bei 7,38 ppm ein Multiplett. Das Signal der NH-Gruppe liegt bei 8,72 ppm und ist nach Behandlung mit D₂O nicht mehr sichtbar.

Im IR-Spektrum kommt bei 3400 cm⁻¹ die starke Bande der NH-Valenzschwingung. Von den beiden Banden der C=O-Valenzschwingung des Säureanhydrids bei 1860 cm⁻¹ und 1775 cm⁻¹ ist die mit der tieferen Frequenz - wie bei cyclischen Anhydriden üblich - wesentlich intensiver. Die C=O-Valenzschwingung der Estergruppen erscheint bei 1725 und 1710 cm⁻¹.

In siedendem Dioxan setzte sich auch das endo-Isomere 64b mit Tetrazin I zum Dihydropyridazin-Addukt 66 um.



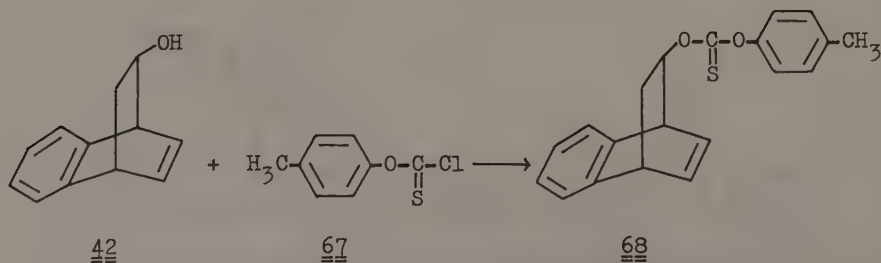
Das NMR-Spektrum von Addukt 66 ist dem von Addukt 65 sehr ähnlich. Der größte Unterschied zeigt sich bei der chemischen Verschiebung der Protonen des Säureanhydridrings (Triplet bei 3,52 ppm bzw. 3,65 ppm).

Um von den erhaltenen Addukten zum Tetraazatriptycen zu gelangen, mußte der Maleinsäureanhydridrest durch eine Doppelbindung ersetzt werden. Die hierfür zur Verfügung stehenden Methoden waren aber im Hinblick auf den Bis(methoxycarbonyl)pyridazinring ungeeignet.

Nachdem die Tschugaew-Reaktion zwar bei 3,6-Diphenylpyridazin-Addukten, nicht aber bei 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazinen anwendbar war, wurde eine andere Pyrolysereaktion versucht.

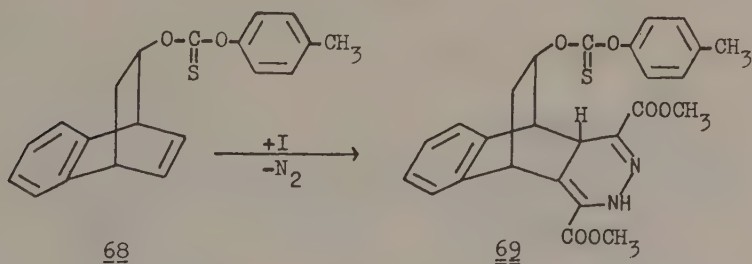
In der Literatur gibt es einige Beispiele /144-146/, die zeigen, daß die Pyrolyse von Thioncarbonaten bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden kann als die von Xanthogenaten.

Zu diesem Zweck wurde Benzobarrelenol 42 mit Thiokohlensäure-O-p-kresylesterchlorid (67) /147,148/ zum Thioncarbonat 68 umgesetzt.



Nach chromatographischer Reinigung des Thioncarbonats 68 zeigte das NMR-Spektrum ein Multiplett im Bereich von 1,2 bis 2,3 ppm für die Methylen­gruppe, ein Singulett bei 2,35 ppm für die Methyl­gruppe am Phenylring, zwei Multipletts bei 4,0 ppm und 4,49 ppm für die beiden Brücken­kopfprotonen, ein Multiplett bei 5,51 ppm für das Proton der H-C-O-Gruppierung und Multipletts bei 6,75 ppm und 7,26 ppm für die olefinischen und aromatischen Protonen.

Thioncarbonat 68 reagierte mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetra­zin (I) schon bei Raumtemperatur unter Stickstoffentwicklung. Gegen Ende der Reaktion wurde die Methylenchloridlösung bis zum Verschwinden der Tetrazin­farbe noch einige Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurde das Diels-Alder-Addukt 69 erhalten.

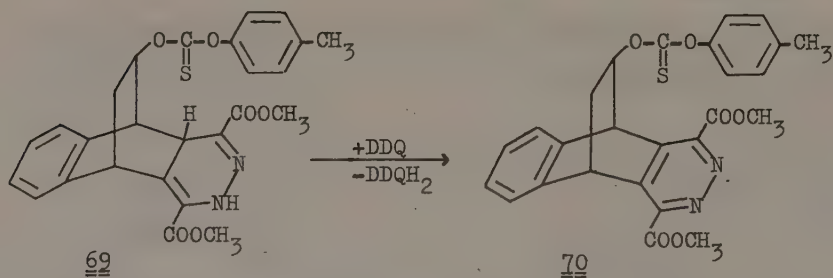


Im NMR-Spektrum ist das Multiplett der Protonen der Methylen­gruppe von dem Singulett bei 2,4 ppm der Methyl­gruppe des Phenylrings teilweise überlagert. Das Dublett des Methinprotons des Dihydropyridazinrings bei 3,44 ppm erscheint im selben Be­reich wie beim Xanthogenat 61 ($\delta = 3,37$ ppm).

Da das Dublett des Methinprotons beim Dihydrodiazatriptycen 37 ($\delta = 2,77$ ppm) und beim Dihydotetraazatriptycen 72 ($\delta = 2,82$ ppm) bei wesentlich höherem Feld liegt, spricht dies für eine exo-Stellung (in Bezug auf den Benzolring) des Methinprotons im Thioncarbonat 69 und im Xanthogenat 61.

Weiter zeigt das Spektrum von Verbindung 69 zwei scharfe Singulets bei 3,84 und 3,99 ppm für die beiden Estermethylgruppen. Wie beim Xanthogenat 61 fallen die Signale der beiden Brückenkopfprotonen ($\delta = 5,11$ ppm) zusammen. Das Multiplett bei 5,53 ppm ist der H-C-O-Gruppierung zuzuordnen. Die aromatischen Protonen erscheinen als Multiplett bei 7,3 ppm. Das breite Singulett der NH-Gruppe bei 8,57 ppm ist durch D₂O austauschbar.

Die Oxidation des Dihydropyridazin-Addukts 69 mit DDQ in siedendem Benzol führte zum Pyridazin 70.

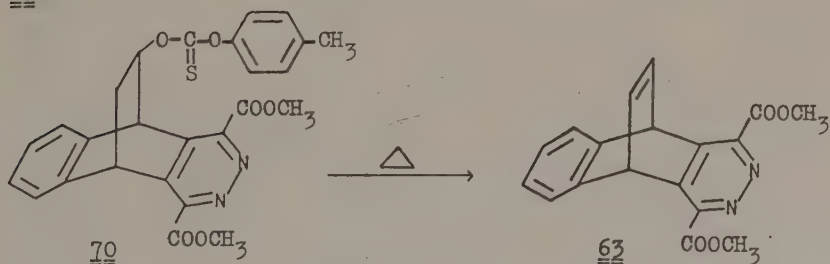


Das NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts bei 1,85 und 2,57 ppm für die Protonen der Methylengruppe. Die Singulets bei 2,35 und 4,17 ppm entsprechen der Methylgruppe des Phenylrings und den beiden Estermethylgruppen.

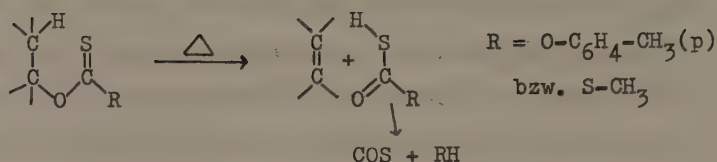
Das dem Sauerstoff des Thionkohlen säureesters benachbarte Brückenkopfproton bildet ein Dublett bei 5,92 ppm, während das andere Brückenkopfwasserstoffatom bei höherem Feld ($\delta = 5,5$ ppm) als Multiplett erscheint. Dazwischen liegt das Multiplett der H-C-O-Gruppierung ($\delta = 5,6$ ppm). Zwei Multipletts bei 7,05 und 7,37 ppm entsprechen jeweils vier aromatischen Protonen.

Der Thionkohlen säureester 70 wurde in einer mit der Wasserstrahlvakuumpumpe evakuierten Apparatur bei einer Ölbadtemperatur von 180°C während 30 Minuten pyrolysiert. Der Pyrolyserückstand wurde chromatographiert.

Während die Pyrolyse des Xanthogensäureesters 62 eine Ölbadtemperatur von 200°C erforderte, bei der sich die gesamte Verbindung zersetzte, gelang die Pyrolyse des Thioncarbonats 70 bei einer um 20° niedrigeren Temperatur und führte unter Eliminierung von COS und p-Kresol zum gewünschten Diazadibenzobarrelen 63.



Die Eliminierungsreaktionen von Thioncarbonaten verlaufen ebenso wie die von Xanthogenaten über einen sechsgliedrigen Übergangszustand.



Das NMR-Spektrum des Diazabenzobarrelens 63 zeigt ein scharfes Singulett bei 4,14 ppm für die beiden Estermethylgruppen der symmetrischen Verbindung. Das Quartett der beiden Brückenkopfprotonen bei 6,39 ppm zeigt eine beträchtliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem Benzobarrelen ($\delta = 5,13$ ppm). Dazwischen liegt das Diphenyldiazabenzobarrelen 59 ($\delta = 5,7$ ppm). Die Methoxycarbonylgruppen üben also eine besonders starke elektronenabziehende Wirkung aus. Der rechte Teil des AA'BB'-Systems (Zentrum bei 7,26 ppm) der Protonen des 1,2-disubstituierten Benzolrings wird durch das Signal der Vinylprotonen überlagert ($\delta = 7,09$ ppm).

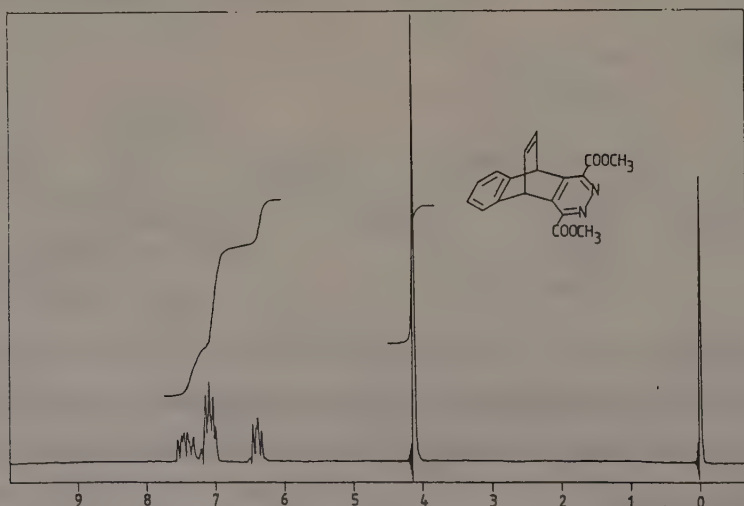
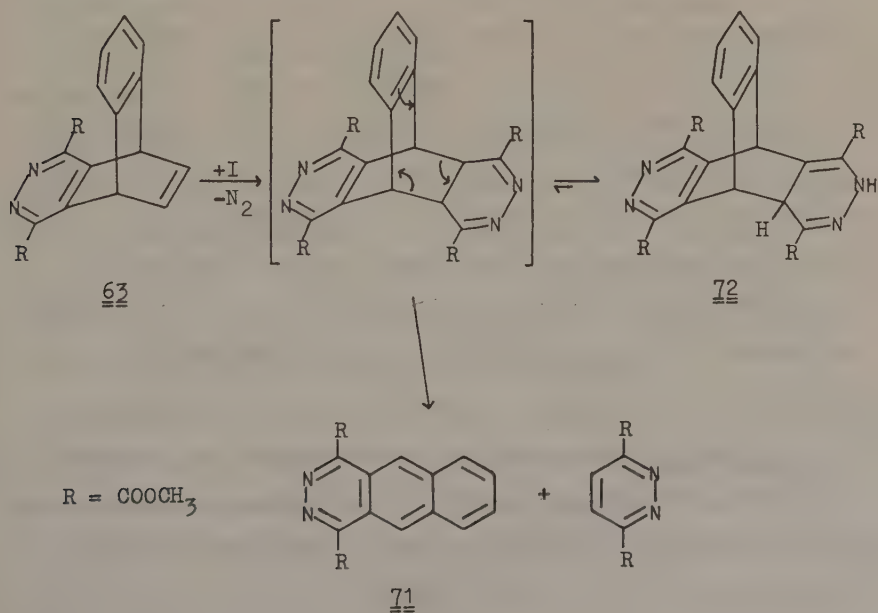


Abb. 44: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Diazadibenzobarrelen 63

Bei Zugabe von 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) zu einer Methylenchloridlösung von Alken 63 war nur schwache Stickstoffentwicklung zu beobachten. Nach eintägigem Rückflüssen zeigte aber das Verschwinden der Tetrazinfarbe den vollständigen Umsatz an.

Aus Methanol schieden sich ockerfarbene Kristalle ab, die als 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,3-diazaanthracen (71) identifiziert wurden. Die Verbindung entstand durch Retro-Diels-Alder-Reaktion des zunächst gebildeten Cycloadditionsprodukts.

Aus dem Filtrat wurde durch Chromatographie das andere Spaltprodukt der Retro-Diels-Alder-Reaktion (3,6-Bis(methoxycarbonyl)-pyridazin) und das erwartete Diels-Alder-Addukt 72 erhalten.



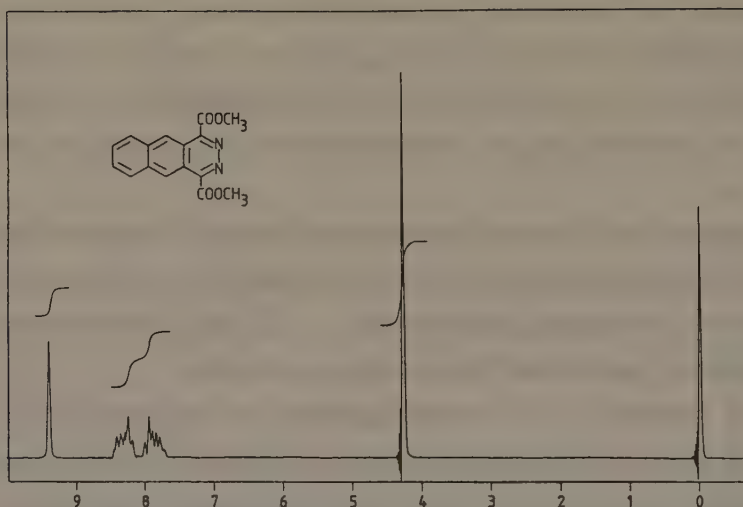


Abb. 45: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Diazaanthracen 71

Das NMR-Spektrum des Diazaanthracens 71 zeigt ein Singulett bei 4,28 ppm für die beiden Estermethylengruppen.

Die vier Wasserstoffatome des äußeren Benzolrings ergeben ein für 1,2-disubstituierte Aromaten typisches AA'BB'-System mit dem Zentrum bei 8,1 ppm. Durch den Elektronenabzug des 3,6-Bis-(methoxycarbonyl)pyridazinrings sowie den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppen erfahren die Protonen des mittleren Ringes eine starke Tieffeldverschiebung (Singulett bei 9,4 ppm).

Dieser Wert liegt zwischen dem des Anthracens (Singulett bei 8,31 ppm für die Protonen des mittleren Ringes) und dem des 1,4,5,8-Tetrakis(methoxycarbonyl)-2,3,6,7-tetraazaanthracens (8), dessen aromatische Protonen eine sehr starke Tieffeldverschiebung (Singulett bei 10,53 ppm) zeigen.

Verbindung	Anthracen	<u>71</u>	<u>8</u>
chem. Verschiebung (ppm)	8,31	9,4	10,53

Tab. 3: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Protonen des mittleren Ringes von Anthracen mit Diazaanthracen 71 und Tetraazaanthracen 8

Das Diels-Alder-Addukt 72 enthält einen Pyridazin- und einen Dihydropyridazinring. Im NMR-Spektrum sind deshalb drei verschiedene Signale für die vier Estermethygruppen zu erwarten. Die Singulettts bei 3,86 und 4,12 ppm sind dem Dihydropyridazinring zuzuordnen, das Singulett bei 4,19 ppm entspricht den beiden Estermethygruppen des Pyridazinrings.

Das Methinproton des Dihydropyridazinrings erscheint als Dublett bei 2,82 ppm. Das dem Methinproton benachbarte Brückenkopfwasserstoffatom bildet ein Dublett bei 6,63 ppm, das andere - zur Doppelbindung des Dihydropyridazinrings allylständige - Brückenkopfproton kommt, bedingt durch induktive und anisotrope Effekte, tieffeldverschoben als Singulett bei 7,44 ppm.

Die aromatischen Protonen ergeben ein Multiplett im Bereich von 7,2 bis 7,8 ppm. Das breite Singulett des Protons der NH-Gruppe bei 8,78 ppm ist durch D₂O austauschbar.

Das Addukt 72 konnte mit DDQ in Benzol zum Tetrakis(methoxycarbonyl)tetraazatriptycen 73 oxidiert werden.

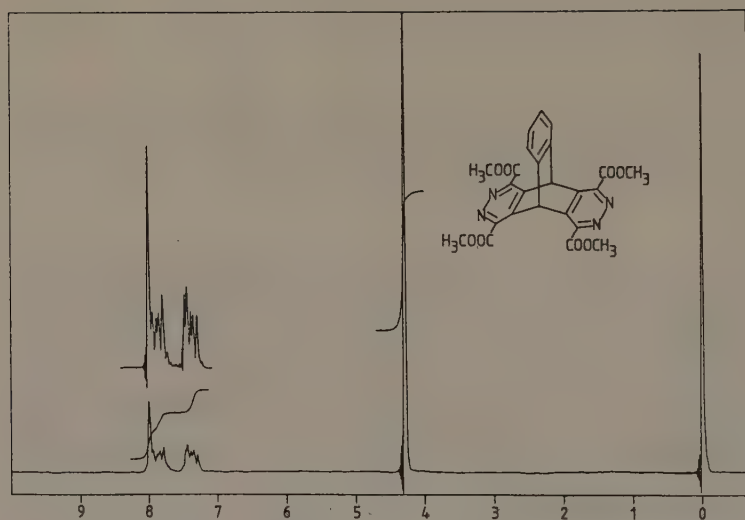


Abb. 46: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von Tetraazatriptycenen 73

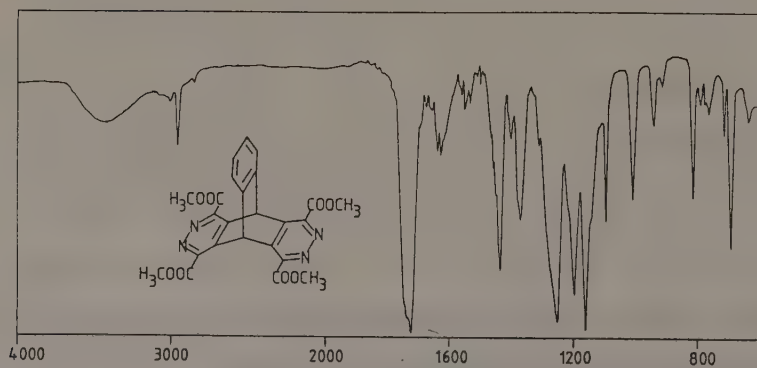
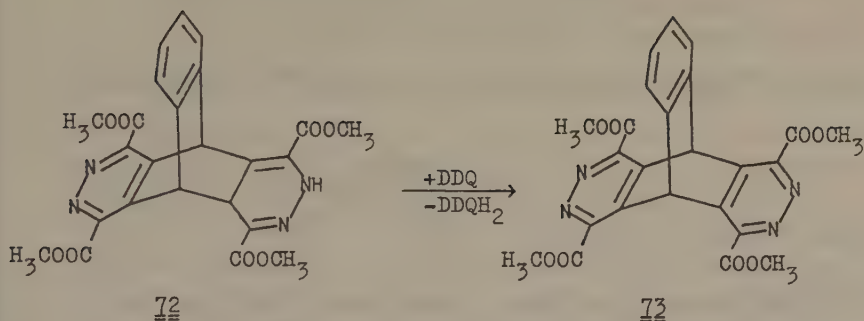


Abb. 47: IR-Spektrum (KBr) von Tetraazatriptycenen 73



Das NMR-Spektrum von Tetraazatriptycen 73 ist, bedingt durch die symmetrische Struktur, sehr einfach.

Die vier Methylestergruppen sind äquivalent und bilden ein Singulett bei 4,3 ppm. Das AA'BB'-System mit dem Zentrum bei 7,6 ppm ist den Protonen des 1,2-disubstituierten Benzolrings zuzuordnen.

Die beiden Brückenkopfprotonen sind durch den elektronenziehenden Effekt der beiden 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazinringe sowie durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppen der Esterfunktionen so stark an Elektronen verarmt, daß sie bemerkenswerterweise bei noch tieferem Feld (Singulett bei 8,0 ppm) als die aromatischen Protonen erscheinen.

Interessant ist ein Vergleich der verschiedenen Azatriptycene mit Triptycen bezüglich der chemischen Verschiebung der Brückenkopfprotonen.

Der Ersatz von Benzolringen durch 3,6-Diphenylpyridazinringe führt zu einer stetigen Tieffeldverschiebung der Brückenkopfprotonen ausgehend von Triptycen ($\delta = 5,35$ ppm) über das Diphenyldiazatriptycen 39 ($\delta = 6,0$ ppm) zum Tetraphenyltetraazatriptycen 60 ($\delta = 6,5$ ppm).

Der sukzessive Ersatz der Benzolringe des Triptycens durch 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazinringe bewirkt noch eine wesentlich stärkere Tieffeldverschiebung der Brückenkopfprotonen.

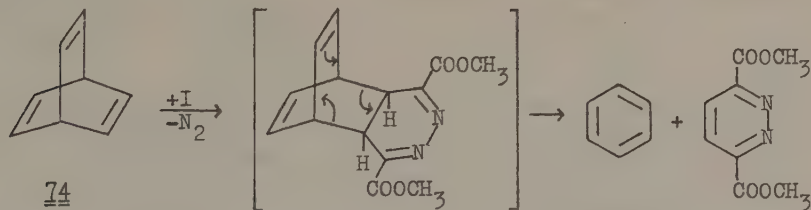
Verbindung	Triptycen	<u>38</u>	<u>73</u>
chem. Verschiebung (ppm)	5,35	6,78	8,0

Tab. 4: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Brückenkopfprotonen von Triptycen mit Bis(methoxycarbonyl)-diazatriptycen 38 und Tetrakis(methoxycarbonyl)tetraazatriptycen 73

3.5. Versuche zur Darstellung von Hexaazatriptycenen

Schwierig gestalteten sich die Versuche zur Darstellung von Hexaazatriptycenen, also von Triptycenen, in denen alle Benzolringe durch Pyridazinringe ersetzt sind.

Die Reaktion von Barrelen (74), das in einer fünfstufigen Synthese ausgehend vom Diels-Alder-Addukt aus Hydrochinon und Maleinsäureanhydrid hergestellt wurde /149/, mit 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) führte - nach den Erfahrungen bei der Umsetzung von Benzobarrelen mit Tetrazin I - erwartungsgemäß nicht zum Erfolg. Vielmehr zerfällt das ursprünglich gebildete Dihydropyridazin-Addukt sofort in Benzol und 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazin.

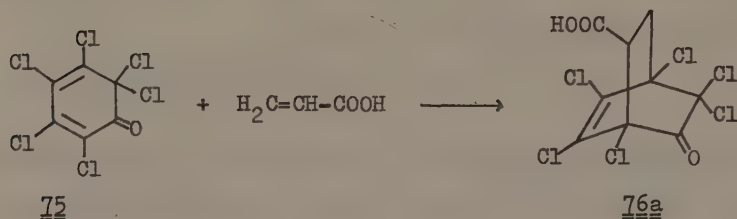


Schließlich wurde versucht, ausgehend von substituierten Bicyclo[2.2.2]octenen zu Hexaazatriptycenen zu gelangen.

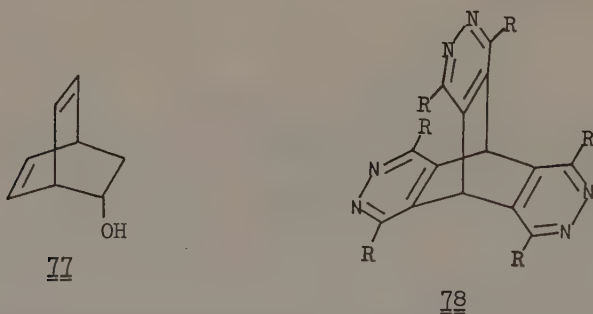
Eine gute Möglichkeit zu substituierten Bicyclo[2.2.2]octenen zu kommen, bietet die Diels-Alder-Addition von Dienophilen an Cyclohexadienone. Cyclohexa-2,4-dienone sind nur stabil, wenn die beiden ortho-Positionen keine Wasserstoffatome tragen.

Um die Substituenten nachträglich wieder entfernen zu können, wurde von chlorierten Verbindungen ausgegangen.

2,3,4,5,6,6-Hexachlorcyclohexa-2,4-dienon (75) /150/, aus Pentachlorphenol und tert. Butylhypochlorit hergestellt, addiert Acrylsäure in siedendem Benzol zum bicyclischen Addukt.

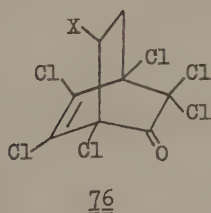


Dieses Addukt sollte nun über Curtius-Abbau, Reduktion, Enthalogenierung und Cope-Eliminierung in das Dienol 77 überführt werden.



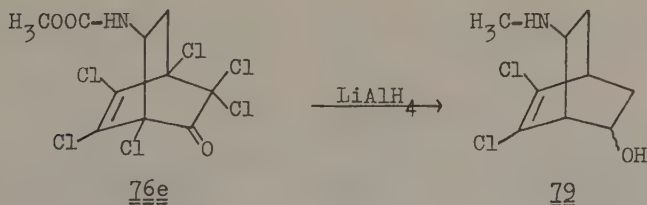
Nach zweifacher Adduktbildung des Dienols 77 mit Tetrazin sollte über eine Pyrolysereaktion die letzte Doppelbindung eingeführt werden, um anschließend den dritten Pyridazinring zum Hexaazatriptycenen 78 anzukondensieren.

Der Curtius-Abbau des aus der Carbonsäure 76a über das Säurechlorid 76b hergestellten Säureazids 76c verlief in Gegenwart von absolutem Methanol (Addition an das gebildete Isocyanat 76d) glatt zum Urethan 76e.



- a X = COOH
- b X = COCl
- c X = CON₃
- d X = N=C=O
- e X = NHCOOCH₃

Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid reduzierte die Urethan- und Ketogruppe, entfernte die geminalen Chloratome und die Brückenkopfchloratome, ließ aber die beiden Chloratome an der Doppelbindung unberührt.



Ohne eine Enthalogenisierung der Doppelbindung war aber keine Adduktbildung mit Tetrazin möglich.

Auch Enthalogenisierungsversuche mit Natrium in tert. Butanol brachten keine brauchbaren Ergebnisse.

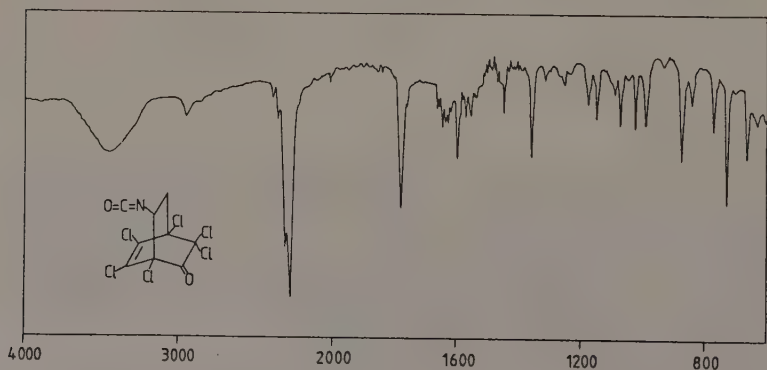
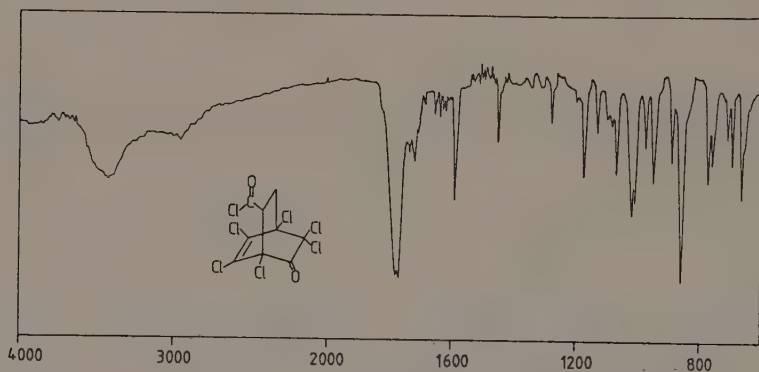
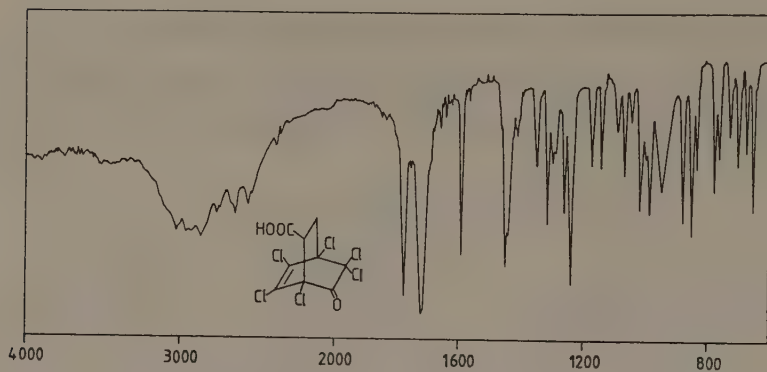


Abb. 48 - 50 (von oben): IR-Spektren (KBr) von Carbonsäure 76a, Carbonsäurechlorid 76b und Isocyanat 76d

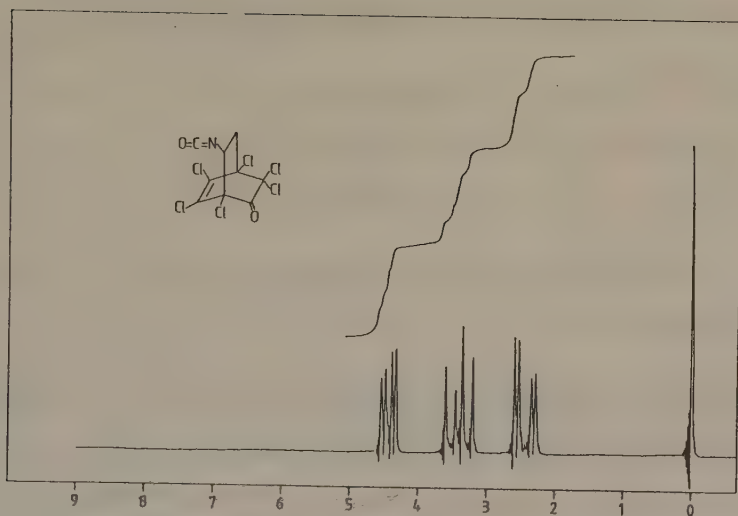


Abb. 51: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Isocyanat 76d

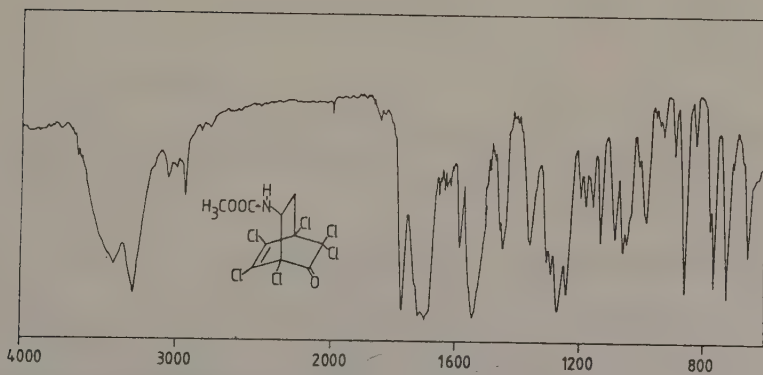
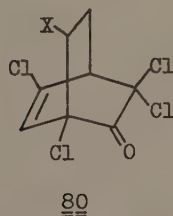


Abb. 52: IR-Spektrum (KBr) von Urethan 76e

Die gleiche Reaktionsfolge wurde auch mit dem Addukt 80a durchgeführt, das aus 2,4,6-Trichlorphenol und Acrylsäure erhalten wurde.

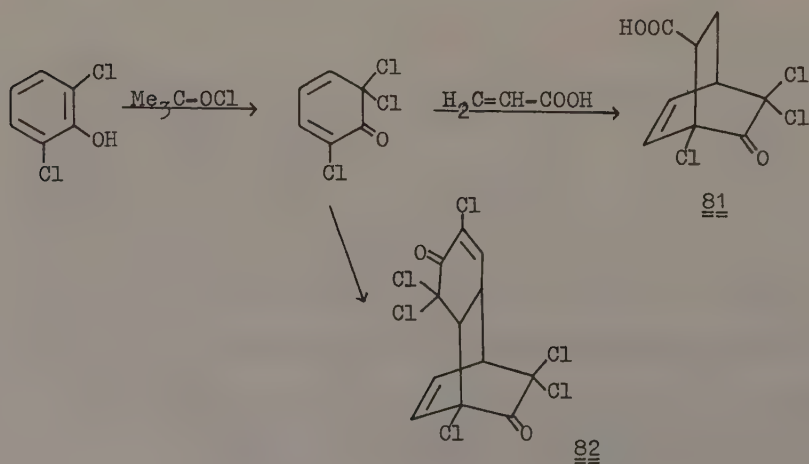


- a X = COOH
- b X = COCl
- c X = CON₃
- d X = N=C=O
- e X = NHCOOCH₃

Obwohl bei der Verbindung 80e nur ein Chloratom an der Doppelbindung saß, konnte es trotzdem nicht entfernt werden.

Als einzige Möglichkeit in dieser Versuchsreihe zum Erfolg zu kommen, also ein Addukt mit chlorfreier Doppelbindung zu erhalten, bot sich die Verwendung von 2,6-Dichlorphenol als Ausgangssubstanz an.

Das bei der Reaktion mit tert. Butylhypochlorit gebildete Dienon sollte Acrylsäure zum Addukt 81 addieren.

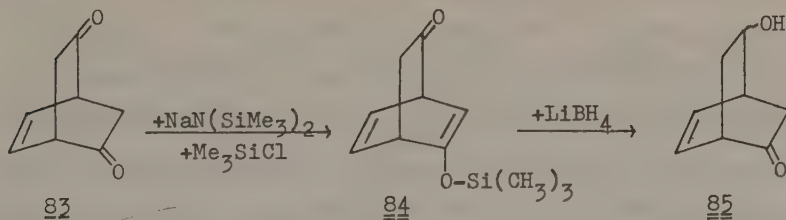


Unter verschiedenen Versuchsbedingungen wurde aber immer nur das dimere Dienon 82 erhalten.

Im NMR-Spektrum erscheint das einzelne Alkenproton als Dublett bei 7,14 ppm, während die beiden Vinylprotonen des bicyclischen Systems ein Multiplett bei 6,34 ppm bilden.

Das über die chlorierten Cyclohexadienon-Addukte nicht herstellbare Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-ol (77) konnte auf anderem Weg erhalten werden.

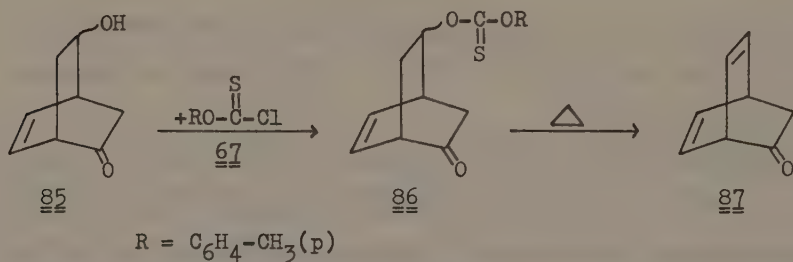
Zunächst wurde das Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-dion (83) /149,151/ (aus dem Hydrochinon-Maleinsäureanhydrid-Addukt /152,153/ durch Verseifung und anschließende Bleitetraacetat-Oxidation der Dicarbonsäure erhalten) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und Chlortrimethylsilan in den Monosilylenolether 84 /146/ überführt.



Das NMR-Spektrum des Silylenolethers 84 zeigt ein Singulett bei 0,2 ppm für die Protonen der Trimethylsilylgruppe, ein Quartett bei 2,0 ppm für die Wasserstoffatome der Methylengruppe, zwei Multipletts bei 3,49 und 3,82 ppm für die Brückenkopfprotonen, ein Quartett bei 5,22 ppm für das Vinylproton an C-6 und ein Multiplett bei 6,63 ppm für die Vinylprotonen an C-7 und C-8.

Der Ketosilylenolether 84 läßt sich unter Stickstoff bei 0°C mit Lithiumborhydrid zum 8-Hydroxybicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (85) reduzieren.

Mit 4-Methylphenylthionkohlenensäurechlorid (67) läßt sich der Alkohol 85 in den Thionkohlenensäureester 86 überführen, dessen Pyrolyse das Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-on (87) ergibt.

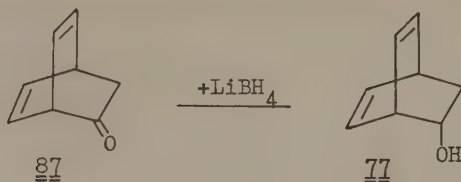


Das NMR-Spektrum des Thionkohlenensäureesters 86 zeigt ein Multiplett im Bereich von 1,6 bis 2,5 ppm für die Methylenprotonen in Nachbarschaft zur Estergruppe, ein Dublett bei 2,11 ppm für die zur Ketogruppe α -ständigen Methylenprotonen und ein Singulett bei 2,38 ppm für die Methylgruppe des Phenylrings.

Die Multipletts bei 3,20 und 3,48 ppm sind den beiden Brückenkopfprotonen zuzuordnen. Ein Dublett von Triplets bei 5,73 ppm entspricht dem Proton der H-C-O-Gruppierung. Das Multiplett der Vinylprotonen erscheint bei 6,48 ppm. Die Protonen des p-substituierten Benzolrings bilden ein AA'BB'-System bei 7,17 ppm.

Das NMR-Spektrum von Barrelenon (87) zeigt ein Dublett bei 1,8 ppm für die Methylenprotonen, ein Multiplett im Bereich von 3,77 bis 4,22 ppm für die Brückenkopfprotonen und ein Multiplett bei 6,53 ppm für die vier Vinylprotonen.

Durch Reduktion von Barrelenon (87) mit Lithiumborhydrid bei 0°C erhält man das gewünschte Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-ol (77).



Im NMR-Spektrum von Dienol 77 sind die Resonanzen der Methylenprotonen bei 0,94 und 1,88 ppm jeweils in ein Octett aufgespalten. Ein breites Singulett bei 2,5 ppm verschwindet bei Zugabe von D₂O und muß dem Proton der OH-Gruppe zugeordnet werden. Das Multipllett im Bereich von 3,42 bis 4,08 ppm entspricht den beiden Brückenkopfprotonen und dem Proton der H-C-O-Gruppierung. Die vier Vinylprotonen ergeben ein Multipllett bei 6,35 ppm.

Dienol 77 wurde analog Alkohol 85 mit 4-Methylphenylthionkohlen-säurechlorid (67) in den Thionkohlen-säureester 88 überführt.

Das NMR-Spektrum von Thionkohlen-säureester 88 zeigt zwei Octetts bei 1,33 und 2,13 ppm für die Protonen der Methylengruppe, ein Singulett bei 2,30 ppm für die Methylgruppe des Phenylrings, zwei Multiplletts bei 3,68 und 4,17 ppm für die beiden Brückenkopfprotonen, ein Dublett von Tripletts bei 5,39 ppm für das Proton der H-C-O-Gruppierung, ein Multipllett bei 6,53 ppm für die vier Vinylprotonen und ein AA'BB'-System für die Protonen des p-substituierten Benzolrings.

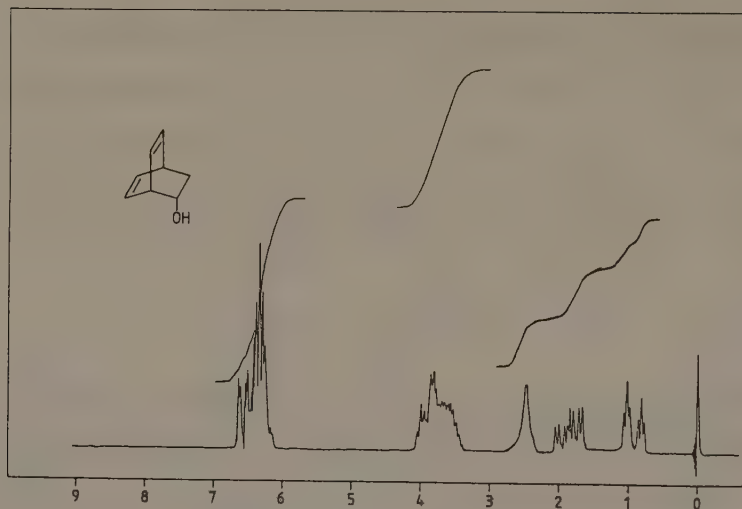


Abb. 53: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-ol (77)

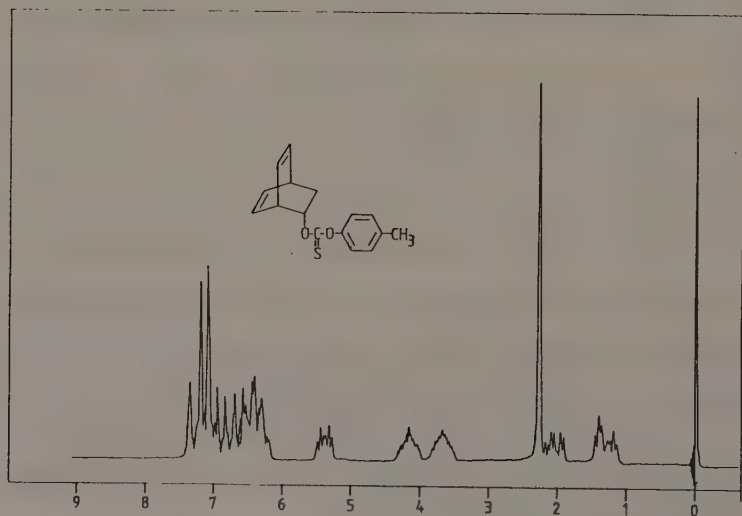
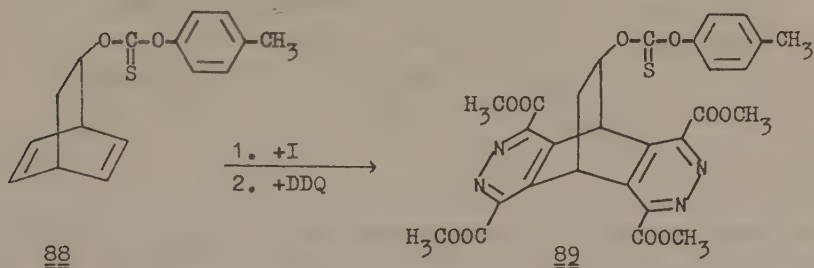


Abb. 54: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von Thioncarbonat 88

Dien 88 wurde mit der zweifachen molaren Menge Tetrazin I zum Bisaddukt mit Dihydropyridazinstruktur umgesetzt, das mit DDQ zum oxidierten Bisaddukt 89 weiterreagierte.

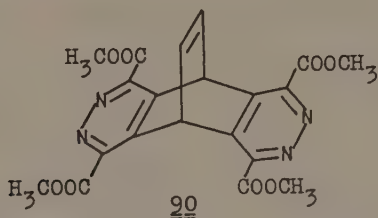


Das NMR-Spektrum des Bisaddukts 89 zeigt im Bereich von 1,7 bis 2,2 ppm ein Multiplett für die Methylenprotonen. Das Singulett bei 2,4 ppm entspricht der Methylgruppe des Phenylrings und das Singulett bei 4,22 ppm ist den vier Estermethylgruppen zuzuordnen. Das Proton der H-C-O-Gruppierung zeigt ein Multiplett bei 5,83 ppm. Das der Estergruppe benachbarte Brückenkopfproton ergibt ein Dublett bei 7,23 ppm, das andere Brückenkopfwasserstoffatom ein Quartett bei 6,72 ppm. Die Protonen des p-substituierten Benzolrings bilden ein AA'Bb'-System mit dem Zentrum bei 7,14 ppm.

Die Pyrolyse des Thionkohlen säureesters 89 bei 180°C führte sowohl mit der Festsubstanz als auch in Lösung (o-Dichlorbenzol) sofort zur Verkohl ung.

Damit war der letzte Schritt zum Hexaazatriptycen 78 (R = COOCH₃) nicht mehr möglich.

Bei einem Pyrolyseversuch im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen (Lösungsmittel: CDCl_3) konnte das gewünschte Alken 90 lediglich spektroskopisch festgestellt werden.



Das NMR-Spektrum des Tetraazadibenzobarrelens 90 zeigt ein Singulett bei 4,22 ppm für die vier äquivalenten Estermethylen-Gruppen. Ein Multipllett bei 7,26 ppm entspricht den beiden Vinylprotonen.

Das Quartett der Brückenkopfprotonen erscheint - durch den Elektronen zug der beiden 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazinringe und durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppen der Esterfunktionen - bei sehr tiefem Feld ($\delta = 7,6$ ppm).

Ein Vergleich von Dibenzobarrelen 36 mit Bis(methoxycarbonyl)-diazadibenzobarrelen 63 und Tetrakis(methoxycarbonyl)tetraazadibenzobarrelen 90 zeigt, daß der sukzessive Ersatz der Benzolringe im Dibenzobarrelen durch 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazinringe zu einer stetigen Tieffeldverschiebung der Brückenkopfprotonen führt.

Verbindung	<u>36</u>	<u>63</u>	<u>90</u>
chem. Verschiebung (ppm)	5,13	6,39	7,60

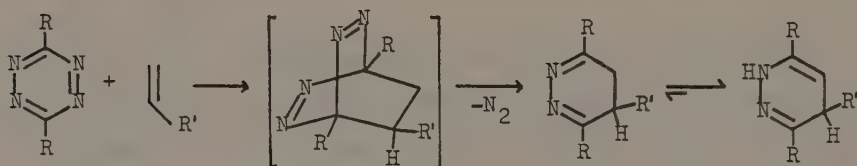
Tab. 5: Vergleich der chemischen Verschiebungen der Brücken-
kopffprotonen von Dibenzobarrelen (36), Bis(methoxy-
carbonyl)diazadibenzobarrelen 63 und Tetrakis(methoxy-
carbonyl)tetraazadibenzobarrelen 90

D. Zusammenfassung

1,2,4,5-Tetrazine reagieren mit einer Vielzahl ungesättigter Verbindungen in einer inversen Diels-Alder-Reaktion.

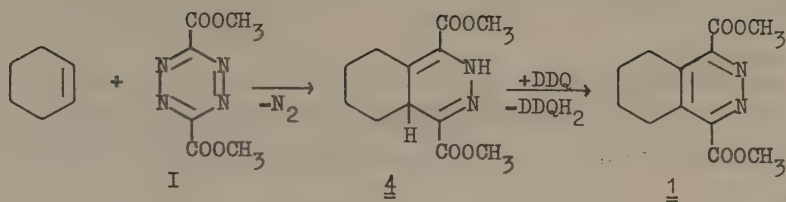
Elektronenziehende Substituenten (COOCH_3 , CF_3) im Tetrazin und elektronendrückende Substituenten (OR , NR_2) im Alken begünstigen also die Reaktion.

Dabei erfolgt zunächst eine Addition des Dienophils an die 3,6-Positionen des Tetrazins unter Bildung eines Tetraazabicyclo[2.2.2]octadien-Systems, das nicht stabil ist und sofort Stickstoff abspaltet unter Bildung eines 1,2-Dihydropyridazins, welches zum 1,4-Dihydropyridazin isomerisiert.

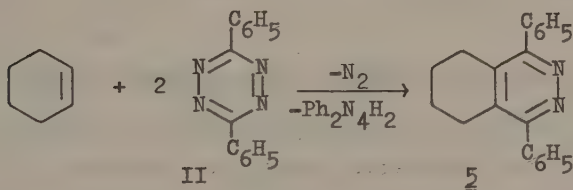


Erfordert die Reaktion eine höhere Temperatur, so erhält man meist anstelle des 1,4-Dihydropyridazin-Addukts das Oxidationsprodukt, ein Pyridazinderivat. Als Oxidationsmittel fungiert hierbei das Tetrazin.

So reagiert Cyclohexen exotherm bei Raumtemperatur mit dem sehr reaktiven 3,6-Bis(methoxycarbonyl)tetrazin (I) zum Dihydropyridazinaddukt 4, das mit Oxidationsmitteln (z. B. DDQ) zum Pyridazin 1 oxidiert werden kann.

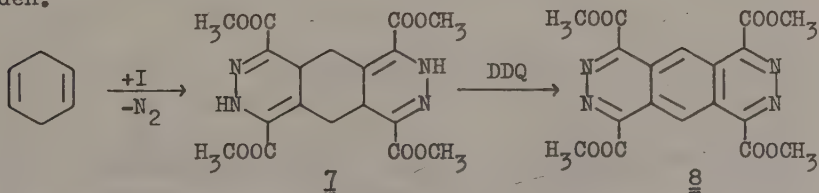


Bei der Umsetzung von Cyclohexen mit dem weniger reaktiven 3,6-Diphenyltetrazin (II) in siedendem Benzol oder Toluol wird sofort das entsprechende Pyridazin 5 gebildet.



Interessante Verbindungen wurden bei Reaktionen von Tetrazinen mit cyclischen Polyenen erhalten.

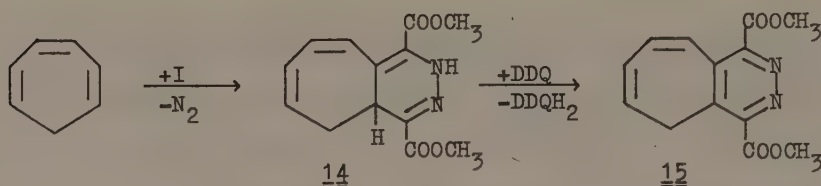
So konnte das bei der Umsetzung von 1,4-Cyclohexadien mit Tetrazin I erhaltene Bisaddukt 7 mit DDQ zum 1,4,6,9-Tetrakis(methoxycarbonyl)-2,3,7,8-tetraazaanthracen (8) oxidiert werden.



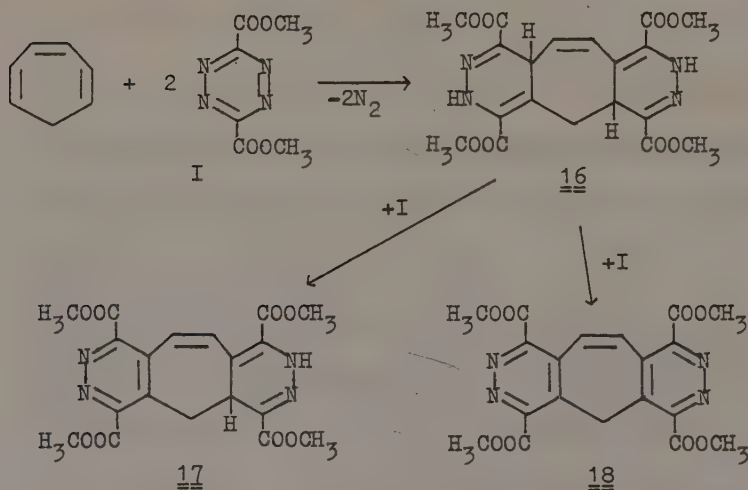
Durch starke induktive Effekte der beiden annelierten Bis(methoxycarbonyl)pyridazinringe sowie Anisotropieeffekte der

Carbonylgruppen erscheinen im NMR-Spektrum die beiden aromatischen Protonen des mittleren Ringes bei sehr tiefem Feld ($\delta = 10,53$ ppm).

Tetrazin I reagierte mit überschüss. Tropiliden zum Dihydropyridazin-Addukt 14, das mit DDQ zum Pyridazin 15 oxidiert wurde.



Wurde umgekehrt Tetrazin I im Überschuß angewandt, erhielt man das Bis-dihydropyridazin-Addukt 16, das halb oxidierte 2:1-Addukt 17 und das vollständig oxidierte 2:1-Addukt 18.



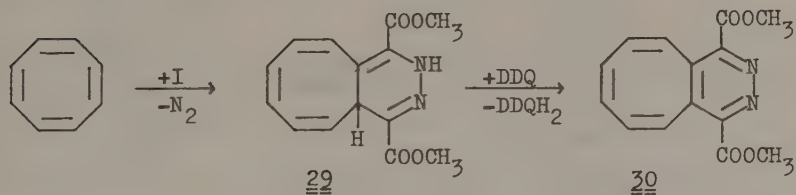
1,5-Cyclooctadien bildete mit Tetrazin I ein Monoaddukt 22 und ein Bisaddukt 23.

Bei der Umsetzung von Tetrazin I mit 1,3,6-Cyclooctatrien zum Addukt 26 fungierte die isolierte Doppelbindung als Dienophil.

Es sind zwar eine Reihe von Reaktionen bekannt, in denen Cyclooctatetraen in Diels-Alder-Reaktionen - mit einer Ausnahme als Dienkomponente - eingesetzt wurde. Dabei reagierte aber nicht das Cyclooctatetraen selbst, sondern es wurden ausschließlich Addukte des valenztautomereren Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-triens erhalten (vgl. Lit. /116,117/).

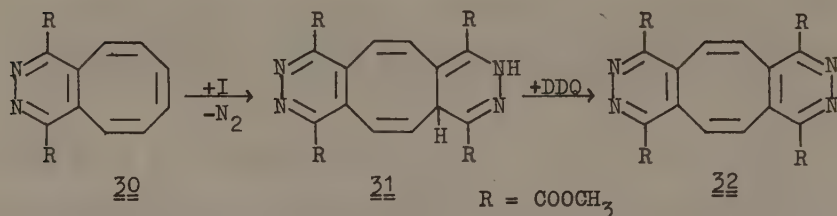
In dieser Arbeit gelang es nun erstmals ein Diels-Alder-Addukt von Cyclooctatetraen herzustellen.

Cyclooctatetraen reagierte mit Tetrazin I bei Raumtemperatur in Methylenchloridlösung unter heftiger Stickstoffentwicklung zum Dihydropyridazin 29, das mit DDQ zum 1,4-Bis(methoxycarbonyl)cycloocta[d]pyridazin (30) oxidiert wurde.



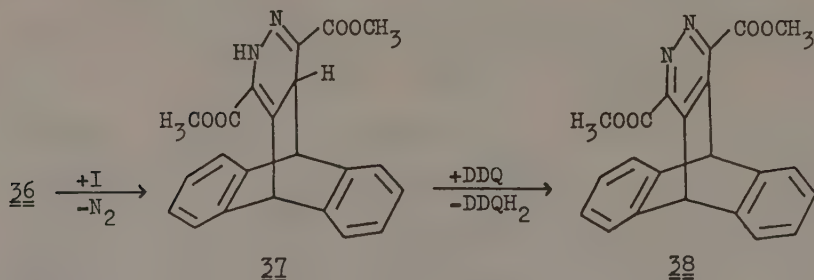
Das oxidierte Monoaddukt 30 konnte in siedendem Dioxan mit weiterem Tetrazin I zum Bisaddukt 31 (mit je einem ankondensierten Pyridazin- und Dihydropyridazinring) umgesetzt werden.

Dieses Addukt wurde mit DDQ zum 1,4,7,10-Tetrakis(methoxycarbonyl)cycloocta[1,2-d:5,6-d']dipyridazin (32) oxidiert.

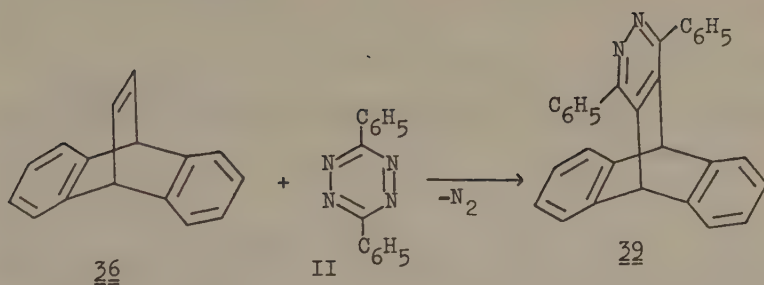


Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden bicyclische Systeme mit Tetrazinen umgesetzt, um vor allem azaanaloge Triptycene zu erhalten.

Dibenzobarrelen (36) setzte sich mit Tetrazin I bei Raumtemperatur zum Dihydropyridazinderivat 37 um, das mit DDQ zum Diazatriptycen 38 oxidiert wurde.

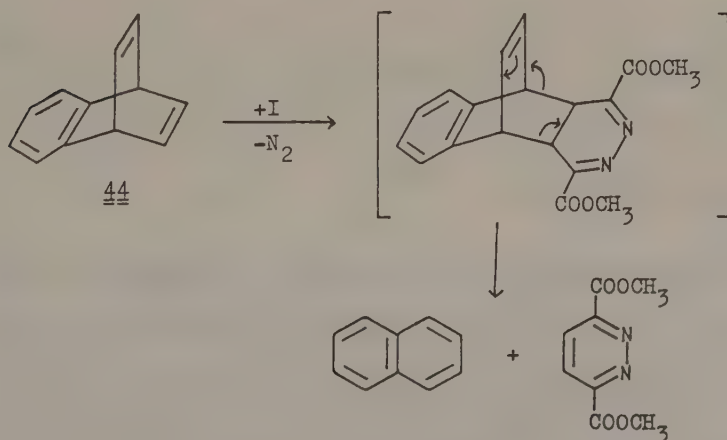


Die Umsetzung von Dibenzobarrelen (36) mit 3,6-Diphenyltetrazin (II) in siedendem Toluol führte sofort zum entsprechenden Diazatriptycen 39.



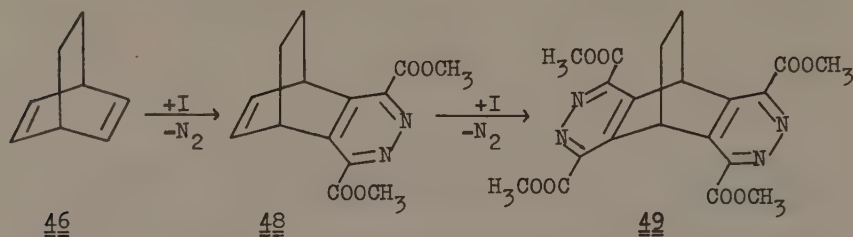
Die Darstellung von Tetraazatriptycenen gestaltete sich schwieriger.

Benzobarrelen (44) reagierte mit Tetrazin I nicht zu dem erwarteten Bisaddukt, da sich das intermediär gebildete Monoaddukt im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in Naphthalin und 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazin spaltete.

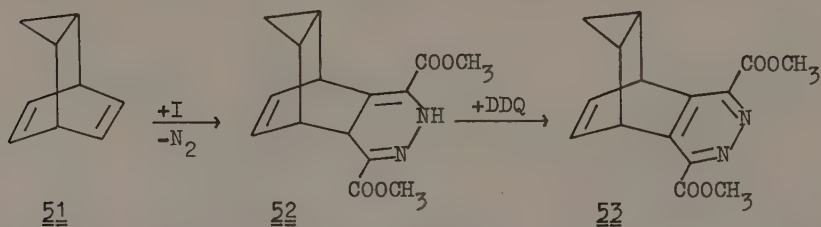


Ist im Bicyclo[2.2.2]octatrien-System eine Doppelbindung hydriert bzw. durch einen Dreiring ersetzt, so lassen sich ohne weiteres Diels-Alder-Addukte erhalten.

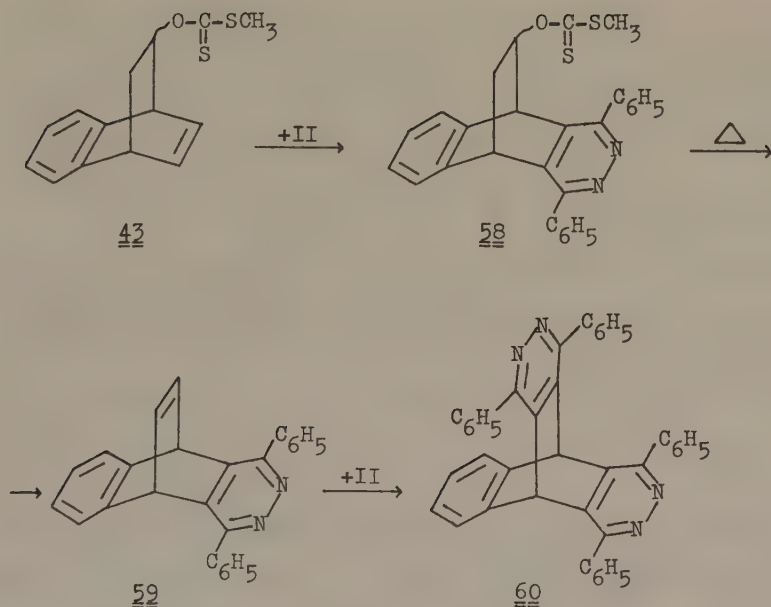
Bicyclo[2.2.2]octadien (46) bildete mit Tetrazin I ein Mono- und ein Bisaddukt.



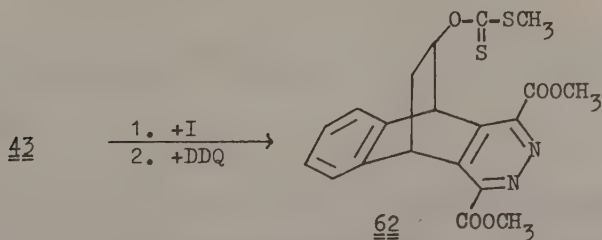
Mit Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (51) wurde über das Monoaddukt 52 das Pyridazin 53 erhalten.



Als Ausgangsverbindung zur Darstellung von Tetraazatriptycenen diente das Alken-Xanthogenat 43. Mit 3,6-Diphenyltetrazin (II) wurde das Pyridazin 58 gebildet. Die Pyrolyse dieser Verbindung ergab das Diazadibenzobarrelen 59, das sich mit weiterem Tetrazin II zum Tetraphenyltetraazatriptycen 60 umsetzte.

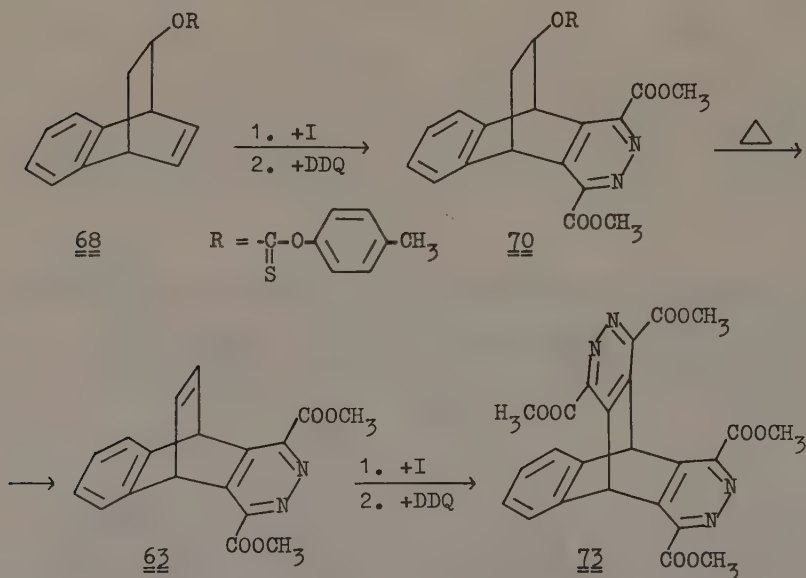


Aus Alken 43 und Tetrazin I wurde über das Dihydropyridazin 61 zwar die zu Xanthogenat 58 analoge Verbindung 62 erhalten, diese zersetzte sich aber bei der Pyrolyse vollständig.



Die Herstellung des Tetrakis(methoxycarbonyl)tetraazatriptycens 73 gelang aber bei Verwendung des Thioncarbonats 68 als Ausgangsverbindung über den analogen Reaktionsweg wie bei der Darstellung des Tetraazatriptycens 60 (mit der Ausnahme, daß die hier zunächst entstehenden Dihydropyridazine erst mit DDQ zu den Pyridazinen oxidiert werden mußten).

Entscheidend war, daß die Pyrolyse des Thioncarbonats 70 im Vergleich zum Xanthogenat 62 eine um 20° niedrigere Reaktions-temperatur erforderte.



Als Nebenreaktion tritt bei der Addition von Tetrazin I an Alken 63 noch der Retro-Diels-Alder-Zerfall in 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,3-diazaanthracen (71) und 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazin in Erscheinung.

Auffällig ist die mit dem Ersatz eines annelierten Benzolrings durch einen Bis(methoxycarbonyl)pyridazinring einhergehende starke Tieffeldverschiebung der Brückenkopfprotonen, die durch induktive und anisotrope Effekte hervorgerufen wird.

So erscheint das Singulett der Brückenkopfprotonen beim Triptycen bei 5,35 ppm, beim Diazatriptycen 38 bei 6,78 ppm und beim Tetraazatriptycen 73 bei 8,0 (!) ppm.

Eine ähnliche Situation ergibt sich in der Anthracenreihe hinsichtlich der chemischen Verschiebung der Protonen des mittleren Ringes bei sukzessiven Ersatz der äußeren Ringe durch Bis(methoxycarbonyl)pyridazinringe.

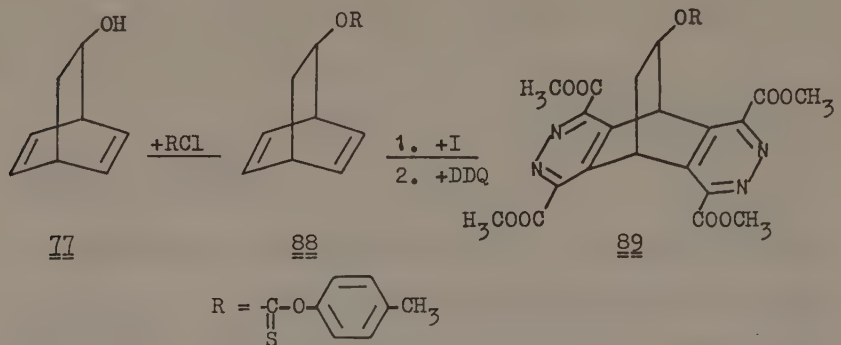
Das Singulett der Protonen des mittleren Ringes verschiebt sich vom Anthracen ($\delta = 8,31$ ppm) über das Diazaanthracen 71 ($\delta = 9,4$ ppm) zum Tetraazaanthracen 8 ($\delta = 10,53$) nach tieferem Feld.

Die Umsetzung von Barrelen (74) mit Tetrazin I lieferte - über einen Retro-Diels-Alder-Zerfall des intermediär gebildeten Addukts - erwartungsgemäß Benzol und 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-pyridazin.

Zur Darstellung des Hexaazatriptycens bot sich das bicyclische Dienol 77 an.

Nachdem Darstellungsversuche dieser Verbindung ausgehend von halogenierten Bicyclo[2.2.2]octenonen scheiterten, gelang die Herstellung schließlich über eine Mehrstufenreaktion ausgehend von Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-dion (83).

Dienol 77 wurde in den Thioncarbonsäureester 88 überführt. Dieser wurde mit der zweifachen molaren Menge Tetrazin I umgesetzt und das Reaktionsprodukt mit DDQ zum Addukt 89 oxidiert.



Die Pyrolyse von Thioncarbonat 89 führte aber zu sofortiger Verkohlung. Lediglich bei einem Versuch im NMR-Röhrchen konnte das Tetraazadibenzobarrelen 90 nachgewiesen werden.

D. Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden in einem Kupferblock der Fa. Wagner & Munz ermittelt und sind unkorrigiert.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR: Beckman AccuLab 1, 3 und 8

$^1\text{H-NMR}$: Jeol C 60 HL
Jeol JNM-PMX 60
Jeol JNM-PS 100

UV: Beckman DU-8

Massenspektren: Varian-Mat CH-4B (70 eV)

Die NMR-Spektren wurden - wenn nicht anders vermerkt - mit 60 MHz - Geräten aufgenommen. Die chemische Verschiebung der NMR-Spektren ist in δ -Werten (ppm) angegeben. Als interner Standard diente jeweils Tetramethylsilan (TMS).

Bei den IR-Spektren ist die reziproke Wellenlänge (in cm^{-1}) angegeben.

Bei den UV-Spektren ist λ_{max} in nm und ϵ in $1000 \text{ cm}^2/\text{mol}$ angegeben.

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel (Aktivitätsstufe I) der Firma Woelm verwendet.

6-Cyano-5,11-epoxy-5,5a,10a,11-tetrahydro-6H-cyclohepta[b]-
naphthalin und

6-Cyano-5,15:7,12-diepoxy-5,5a,6a,7,12,12a,14a,15-octahydro-
6H-cyclohepta[1,2-b:4,5-b']dinaphthalin (S. 31)

Zu einer Lösung von 2,36 g (10 mmol) 3,6-Di(2-pyridyl)tetra-
zin /99/ und 1,17 g (10 mmol) 7-Cyanotropiliden /102,103/ in
100 ml Methylenchlorid tropft man eine Lösung von 1,44 g
(10 mmol) 1,4-Dihydronaphthalin-1,4-endoxid /100/ in 50 ml
Methylenchlorid. Man läßt noch 3 Stdn. rühren und chromato-
graphiert mit Benzol/Essigester 9:1.

Fraktion 1: Monoaddukt:

farbl. Kristalle (Methanol), Schmp. 149-151°C.

Ausb. 0,25 g (10,6 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,2 (m, 1H, H-C-CN), 3,37 (m, 2H,
Methinprotonen), 5,3 und 5,48 (d, 2H, Brückenkopfprotonen),
5,9 (m, 3H, =C-H), 6,57 (q, 1H, =C-H), 7,4 (m, 4H, Ar-H)

MS: 235 (M⁺)

C₁₆H₁₃NO (235,286) Ber. C 81,68 H 5,57 N 5,95

Gef. C 81,69 H 5,44 N 6,0

Fraktion 2: Bisaddukt:

farbl. Kristalle (Methanol), Schmp. 218-219°C (Zers.).

Ausb. 0,15 g (4,2 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 0,24 (t, 1H, H-C-CN, J = 11), 2,83
und 3,3 (m, 4H, Methinprotonen), 4,87 (s, 2H, =C-H), 5,3 und
5,52 (d, 4H, Brückenkopfprotonen), 7,33 (m, 8H, Ar-H)

MS: 353 (M⁺)

C₂₄H₁₉NO₂ (353,421) Ber. C 81,56 H 5,42 N 3,96

Gef. C 81,44 H 5,38 N 4,05

3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (I)

Das durch Eintropfen von Diazoessigester in 40prozentiger Natronlauge erhaltene Dinatriumsalz der Bisdiazoessigsäure /49/ wurde zur Entfernung anhaftender Natronlauge, die bei der anschließenden Überführung in die Bisdiazoessigsäure eine erhebliche Ausbeuteverminderung bewirken würde, vor dem Filtrieren in Suspension mit einer größeren Menge Methanol aufgeköcht.

60 g des Dinatriumsalzes wurden nun in 900 ml Wasser gelöst und unter starkem Rühren zu gekühlter (0°C) verdünnter Schwefelsäure (aus 125 ml konz. H_2SO_4 und 280 ml Wasser) getropft. Die ausgefallene Säure wurde abgesaugt, mit Eiswasser gut gewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausb. 60 %, Schmp. $140-142^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Der Bisdiazoessigsäuredimethylester /54/ wurde durch Zutropfen von Thionylchlorid zu absolutem Methanol und anschließender portionsweiser Zugabe von Bisdiazoessigsäure hergestellt.

Ausb. 90 %, Schmp. $170-173^{\circ}\text{C}$.

Für die anschließende Oxidation wurden nitrose Gase - durch Zutropfen von rauchender Salpetersäure zu Arsentrioxid - hergestellt. Die in einer Kühlfalle (Eis/Kochsalz) verflüssigten Stickstoffoxide wurden unter Zwischenschaltung von Trockentürmen (Calciumchlorid und Phosphorpentoxid) durch Stickstoff in eine auf -20°C gekühlte Suspension des Methylesters in absol. Methylenchlorid übergetrieben. Der abgesaugte Feststoff wurde mit absol. Methylenchlorid und absol. Ether gewaschen und sofort über KOH im Vakuum getrocknet.

Aus Essigester schieden sich glänzend karminrote Blättchen des Tetrazins I ab.

Ausb. 75 %, Schmp. 176°C

3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (II)

Zu einer Lösung von 51,5 g (0,5 mol) Benzonitril in 150 ml Ethanol gibt man 100 ml Hydrazinhydrat und 10 g Schwefel und erhitzt das Gemisch 3 Stdn. unter Rückfluß. Man läßt erkalten, filtriert das gebildete 1,4-Dihydro-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazin ab und kocht die gelbe Verbindung zur Entfernung von anhaftenden Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf /154/.

Die gelben Kristalle (aus Chloroform) färben sich ab 160°C rot und schmelzen bei 192°C (Übergang in das 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin). Ausb. 47,4 g (80,3 %).

Zu einer auf 10°C gekühlten Lösung von 47,2 g (0,2 mol) 1,4-Dihydro-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazin in 200 ml Eisessig tropft man unter Rühren 40 ml konz. HNO₃. Man filtriert ab und wäscht gut mit Wasser nach. Die blauroten Kristalle schmelzen bei 194°C (Lit. /48/ 192°C).

Ausb. 38 g (81,2 %)

3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,4-dihydro-4-phenylpyridazin (2)

Eine Lösung von 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I und 10,4 g (100 mmol) Styrol in 50 ml Methylenchlorid verlor innerhalb von 15 Minuten bei Raumtemp. die Tetrazinfarbe.

Nach Abziehen des überschüss. Styrols und des Lösungsmittels

und Umkristallisieren des Rückstands aus Methanol wurden farbl. Kristalle vom Schmp. 148°C (Lit. /54/ $148-149^{\circ}\text{C}$) erhalten. Ausb. 2,5 g (91,2 %).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3): 3,83 und 3,87 (s, 6H, OCH_3), 4,86 (d, 1H, Ph-C-H, $J = 6$ Hz), 6,18 (q, 1H, =C-H, $J = 6$ und 2,5 Hz), 7,36 (s, 5H, Ar-H), 8,63 (bs, 1H, NH).

3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,4-dihydro-4-phenylpyridazin-5-carbaldehyd (3)

1,98 g (10 mmol) Tetrazin I werden mit überschüss. Zimtaldehyd in Dioxan unter Rückfluß erhitzt. Nach zwei Tagen ist die Tetrazinfarbe verschwunden. Das Reaktionsprodukt wird chromatographiert. Mit Chloroform wird überschüss. Zimtaldehyd eluiert und mit CHCl_3 /Essigester 9:1 das Diels-Alder-Addukt 3.

Aus Methanol scheiden sich gelbe Kristalle ab.

Ausb. 2,6 g (86,1 %), Schmp. $137-138^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,87 und 4,03 (s, 6H, OCH_3), 5,48 (s, 1H, Ph-C-H), 7,3 (s, 5H, Ar-H), 9,13 (bs, 1H, NH), 10,48 (s, 1H, CHO).

MS: 302 (M^+)

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (302,286)

Ber. C 59,60 H 4,67 N 9,27

Gef. C 59,96 H 4,55 N 9,43

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,6,7,8-hexahydrophthalazin (4)

Zu einer Lösung von 1 g (12,2 mmol) Cyclohexen in 80 ml absol. Methylenchlorid gibt man 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I.

Das Aufhören der anfangs starken Stickstoffentwicklung und das Verschwinden der roten Tetrazinfarbe (gelbe Lösung) zeigt das Ende der Reaktion an. Nach dem Abdestillieren von überschüss. Cyclohexen und des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausb. 2,2 g (87,3 %), Schmp. 106-107°C (Lit. /51/ 107°C).

IR (KBr): 3350 s (NH), 2950 sh, 2930 m und 2850 m (C-H), 1720 und 1700 ss (C=O), 1657 m und 1600 m (C=C, C=N).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,76 (m, 6H, CH₂), 2,07 (m, 1H, allyl. Proton), 3,6 (m, 2H, Allyl- und Methinproton), 3,90 und 3,93 (s, 6H, OCH₃), 8,05 (bs, 1H, NH).

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,6,7,8-tetrahydrophthalazin (1)

1,8 g (7,1 mmol) Addukt 4 werden in 100 ml absol. Benzol gelöst und unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Bei Zugabe von 1,8 g (8 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) fällt sofort das entsprechende Hydrochinon (DDQH₂) aus. Es wird noch eine Std. gerückflußt. Nach dem Erkalten wird das in Benzol unlösliche DDQH₂ abfiltriert. Das eingeeengte Filtrat wird mit Benzol/Essigester 4:1 chromatographiert. Aus Methanol scheiden sich gelbe Nadeln vom Schmp. 128-130°C ab.

Ausb. 1,2 g (66,6 %).

IR (KBr): 2990 m, 2942 m und 2880 m (C-H), 1740 und 1720 ss (C=O), 1460 und 1446 s (C-H-Def.)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,86 (m, 4H, aliph. CH₂), 3,0 (m, 4H, benzyl. CH₂), 4,08 (s, 6H, OCH₃).

MS: 250 (M^+)

$C_{12}H_{14}N_2O_4$ (250,254)

Ber. C 57,59 H 5,64 N 11,19

Gef. C 57,20 H 5,66 N 11,33

1,4-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydrophthalazin (5)

5 g Cyclohexen und 2,34 g (10 mmol) 3,6-Diphenyltetrazin werden in 100 ml absol. Benzol 5 Tage gerückflußt. Nach dem Abdestillieren von überschüss. Cyclohexen und des Lösungsmittels wird der Rückstand chromatographiert. Mit Methylenchlorid/Essigester 4:1 wird zuerst das nicht vollständig umgesetzte rotviolette 3,6-Diphenyltetrazin, anschließend dessen Reduktionsprodukt, das gelbe 1,4-Dihydro-3,6-diphenyltetrazin, eluiert. Die letzten Fraktionen enthalten das oxidierte Cycloadditionsprodukt 5. Aus Methanol werden farbl. Kristalle vom Schmp. 167-168°C erhalten. Ausb. 1,2 g (42 %).

IR-Spektrum (KBr): 3040 m (aromat. C-H), 2938 m und 2860 w (aliph. C-H), 1580 w und 1500 m (aromat. C=C), 1550 m (C=N).

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 1,76 (m, 4H, CH_2), 2,73 (m, 4H, benzyl. CH_2), 7,6 (s, 10 H, Ar-H).

MS: 286 (M^+)

$C_{20}H_{18}N_2$ (286,380)

Ber. C 83,88 H 6,33 N 9,78

Gef. C 83,99 H 6,06 N 9,68

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,8-tetrahydrophthalazin (6) u.

1,4,6,9-Tetrakis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,7,9a,10-hexahydro-pyridazino [4,5-g]phthalazin (7)

0,8 g (10 mmol) 1,4-Cyclohexadien, gelöst in 100 ml absol. Methylenchlorid, werden mit 3,96 g (20 mmol) Tetrazin I versetzt. Am nächsten Tag wird die gebildete gelbe Verbindung, das Bisaddukt 7, abfiltriert. Das Filtrat wird mit Benzol/Essigester 3:1 chromatographiert und enthält das Monoaddukt 6. Das Monoaddukt 6 kann mit Tetrazin I in Methylenchloridlösung ebenfalls in das Bisaddukt 7 überführt werden.

Monoaddukt 6:

Ausb. 0,3 g (12 %), gelbe Kristalle (Methanol) vom Schmp. 131-132°C.

IR-Spektrum (KBr): 3340 s (NH), 3025 m (Vinyl-C-H), 2960 m (aliphatic C-H), 1725 und 1705 ss (C=O), 1590 m (C=N).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,2 - 3,03 (m, 3H, Allylprotonen), 3,7 - 4,1 (m, 2H, Methinproton und ein Allylproton), 3,88 und 3,91 (s, 6H, OCH₃), 5,73 (d, 2H, Vinylprot.), 8,06 (bs, 1H, NH).

MS: 250 (M⁺), 219 (M⁺ - OCH₃), 191 (M⁺ - COOCH₃).

C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₄ (250,254)	Ber. C 57,59 H 5,64 N 11,19
	Gef. C 57,45 H 5,84 N 11,13

Bisaddukt 7:

Ausb. 3,0 g (71,4 %), gelbe Kristalle vom Schmp. 230°C (Zers.).

IR-Spektrum (KBr): 3360 s (NH), 1705 ss (C=O), 1590 s (C=N).

MS: 420 (M^+), 389 ($M^+ - OCH_3$), 361 ($M^+ - COOCH_3$).

$C_{18}H_{20}N_4O_8$ (420,378)	Ber.	C 51,43	H 4,79	N 13,33
	Gef.	C 50,98	H 4,34	N 13,04

1,4,6,9-Tetrakis(methoxycarbonyl)pyridazino [4,5-g] phthalazin (8)

Eine Suspension von 2,1 g (5 mmol) Bisaddukt 7 in 150 ml absol. Dioxan wird unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Hierzu gibt man 3,6 g (16 mmol) DDQ und rückfließt weitere 14 Std. Nach dem Erkalten wird der gelborange Rückstand mit Methylenchlorid aufgeköcht. Aus dem Filtrat werden gelbe Kristalle vom Schmp. 215°C (Zers.) erhalten. Ausb. 1,7 g (82,1 %).

IR-Spektrum (KBr): 1750 und 1730 ss (C=O), 1230 ss (C-O).

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 4,32 (s, 12H, OCH_3), 10,53 (s, 2H, Ar-H).

MS: 414 (M^+)

$C_{18}H_{14}N_4O_8$ (414,330)	Ber.	C 52,18	H 3,40	N 13,52
	Gef.	C 52,51	H 3,17	N 13,70

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-4a,5,6,7,8,9-hexahydro-2H-cyclohepta[d] pyridazin (9)

Zu einer Aufschlammung von 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I in absol. Methylenchlorid wird eine Methylenchloridlösung von 1 g (10,4 mmol) Cyclohepten gegeben. Die Reaktion, die unter starker Stickstoffentwicklung und Erwärmung erfolgt, ist nach wenigen Minuten beendet.

Da das gelbe Öl nicht kristallisierte, wurde es mit Methylenchlorid/Essigester 4:1 chromatographiert. Ausb. 2,0 g (74,6 %), Schmp. 70°C (Lit. /51/ 68°C).

IR-Spektrum (KBr): 3340 s (NH), 1720 und 1700 ss (C=O).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,1 - 2,3 (m, 9H, CH₂), 3,35 - 3,85 (m, 2H, Allyl- und Methinproton), 3,9 und 3,93 (s, 6H, OCH₃), 8,8 (bs, 1H, NH).

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[d]-pyridazin (10)

1,7 g (6,4 mmol) Addukt 9 werden in 100 ml absol. Benzol gelöst und unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Dann werden 1,8 g (8 mmol) DDQ hinzugegeben. Es wird noch zwei Stdn. gerückflut. Das ausgeschiedene DDQH₂ wird abfiltriert, die Lösung eingeengt und mit Benzol/Essigester 4:1 chromatographiert. Aus Methanol scheiden sich farbl. Kristalle vom Schmp. 117-119°C ab. Ausb. 1,2 g (71,4 %).

IR-Spektrum (KBr): 1740 und 1720 ss (C=O).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,83 (m, 6H, CH₂), 3,0 (m, 4H, Benzylprot. an C-5 und C-9), 4,08 (s, 6H, OCH₃).

MS: (M⁺)

C₁₃H₁₆N₂O₄ (264,280)

Ber. C 59,08 H 6,10 N 10,60

Gef. C 59,32 H 5,86 N 10,26

1,4-Diphenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[d]pyridazin (11)

10 g Cyclohepten und 2,34 g (10 mmol) 3,6-Diphenyltetrazin werden in 100 ml Toluol zwei Tage gerückflußt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich das gelbe 1,4-Dihydro-3,6-diphenyltetrazin (Reduktionsprodukt) teilweise ab. Das Filtrat wird nach Abdestillieren des überschüss. Cycloheptens chromatographiert. Mit Methylenchlorid/Essigester 5:1 wird nacheinander 3,6-Diphenyltetrazin, 1,4-Dihydro-3,6-diphenyltetrazin und das oxidierte Diels-Alder-Addukt 11 eluiert. Die Verbindung bildet farbl. Kristalle vom Schmp. 147-149°C (Methanol).

Ausb. 1,3 g (43,3 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,8 (m, 6H, CH₂), 2,95 (m, 4H, Benzylprot. an C-5 und C-9), 7,6 (s, 10 H, Ar-H).

MS: 300 (M⁺)

C₂₁H₂₀N₂ (300,40)

Ber. C 83,96 H 6,71 N 9,32

Gef. C 83,92 H 6,97 N 9,40

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-4a,5,6,7-tetrahydro-2H-cyclohepta[d]-pyridazin (12)

Zu einer Lösung von 0,94 g (10 mmol) 1,3-Cycloheptadien in 70 ml absol. Methylenchlorid gibt man 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I. Nach einer Std. ist die zunächst heftige Stickstoffentwicklung beendet und die rote Tetrazinfarbe verschwunden. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umgelöst.

Man erhält gelbe Kristalle vom Schmp. 128-130°C.

Ausb. 1,9 g (72 %).

IR-Spektrum (KBr): 3340 s (NH), 3025 w (Vinyl-C-H), 3940 und 2860 w (aliphatic C-H), 1718 und 1703 ss (C=O), 1630 m (C=C).

¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃): 1,8 (m, 4H, CH₂), 2,47 (m, 2H, Allylprot. an C-7), 3,92 und 3,94 (s, 6H, OCH₃), 4,12 (m, 1H, Methinproton), 6,2 (m, 1H, =C-H), 6,9 (dd, 1H, =C-H), 8,48 (bs, 1H, NH).

MS: 264 (M⁺), 205 (base peak, M⁺ - COOCH₃).

C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₄ (264,281)	Ber. C 59,08 H 6,10 N 10,60
	Gef. C 59,13 H 5,99 N 10,49

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-6,7-dihydro-5H-cyclohepta[d]pyridazin (13)

1,4 g (5,3 mmol) Addukt 12 werden in 100 ml absol. Benzol gelöst und unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Hierzu gibt man 1,7 g (7,5 mmol) DDQ und kocht zwei Stdn. unter Rückfluß. Man filtriert vom ausgeschiedenen DDQH₂ ab und kocht das Filtrat mit Aktivkohle auf. Ausb. 1 g (71,9 %), Schmp. 88-90°C (farbl. Kristalle aus Ether).

IR-Spektrum (KBr): 1740 und 1727 ss (C=O), 1630 s (C=C), 1540 s (C=N).

¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃): 2,18 (m, 2H, aliphatic Prot. an C-6), 2,36 (m, 2H, Allylprot. an C-7), 2,86 (m, 2H, Benzylprot. an C-5), 4,12 (s, 6H, OCH₃), 6,66 (m, 2H, =C-H).

MS: 262 (M^+)

$C_{13}H_{14}N_2O_4$ (262,265)

Ber. C 59,53 H 5,38 N 10,68

Gef. C 59,31 H 5,18 N 10,71

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-4a,5-dihydro-2H-cyclohepta [d] pyri-
dazin (14)

Zu einer Lösung von frisch destilliertem, überschüss. Tropiliden (9,2 g, 100 mmol) in 100 ml absol. Methylenchlorid gibt man 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I. Sofort setzt lebhaftes Stickstoffentwicklung ein. Nach einer Std. ist die rote Farbe (Tetrazin) der Lösung in eine gelbbraune Farbe übergegangen.

Überschüss. Tropiliden wird abdestilliert und der Rückstand mit Methylenchlorid/Essigsäureethylester 4:1 chromatographiert.

Aus Hexan/Ether 1:1 erhält man gelbe Kristalle, die luftempfindlich sind und sich innerhalb weniger Stdn. orangebraun verfärben. Ausb. 1,4 g (53,4 %), Schmp. 76-78°C.

IR-Spektrum (KBr): 3350 s (NH), 1720 und 1710 s (C=O), 1655, 1640 und 1630 m (C=C).

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 1,8 und 2,6 (m, 2H, CH_2), 3,2 (dd, 1H, Methinproton), 3,83 und 3,88 (s, 6H, OCH_3), 6,2 (m, 3H, =C-H), 7,6 (m, 1H, =C-H), 8,67 (bs, 1H, NH).

MS: 262 (M^+)

$C_{13}H_{14}N_2O_4$ (262,265)

Ber. C 59,53 H 5,38 N 10,68

Gef. C 59,16 H 5,12 N 10,56

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5H-cyclohepta[d]pyridazin (15)

Zu einer Lösung von 1,31 g (5 mmol) Addukt 17 in 100 ml absol. Benzol gibt man unter Stickstoff 1,4 g (6 mmol) DDQ und kocht 4 Stdn. unter Rückfluß. Das ausgefallene DDQH₂ wird abfiltriert und das eingeeengte Filtrat mit Benzol/Essigester 4:1 chromatographiert.

Aus Ether/Acetonitril 1:1 kristallisieren farbl. Kristalle vom Schmp. 130-131°C. Ausb. 0,9 g (69,2 %).

IR-Spektrum (KBr): 1730 und 1718 ss (C=O), 1620 m (C=C).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 3,14 (d, 2H, CH₂), 4,13 und 4,15 (s, 6H, OCH₃), 6,1 (m, 1H, Vinylproton an C-6), 6,44 (q, 1H, Vinylproton an C-7, J = 10 und 5 Hz), 7,12 (q, 1H, Vinylproton an C-8, J = 12 und 5 Hz), 7,64 (d, 1H, Vinylproton an C-9, J = 12 Hz).

MS: 260 (M⁺)

C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄ (260,249)	Ber.	C 60,0	H 4,65	N 10,76
	Gef.	C 60,52	H 4,69	N 11,04

Umsetzung von Tropiliden und Tetrazin I im Verhältnis 1:2

Die Reaktion von 0,46 g (5 mmol) Tropiliden mit 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I in trockenem Methylenchlorid führt - nach Dünnschichtchromatographie - zu vier Produkten. Bei der Säulenchromatographie mit Methylenchlorid/Essigester 4:1 wird als erste Fraktion das Monoaddukt 14 eluiert.

Die drei folgenden Fraktionen stellen Bisaddukte dar.

Fraktion 2:

1,4,6,9-Tetrakis(methoxycarbonyl)-4a,5,7,9a-tetrahydro-2H-cyclohepta[1,2-d : 4,5-d'] dipyridazin (16)

Ausb. 1,3 g (60,18 %) gelbe Kristalle (aus Chloroform/Petrol-ether 1:3) vom Schmp. 170-171°C (Zers.).

IR-Spektrum (4000-3200 cm^{-1} : CHCl_3 -Lösung, 3200-600 cm^{-1} : KBr): 3420 und 3400 s (N-H), 1720 und 1700 ss (C=O).

^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3): 2,65 (q, 1H, CH_2 , J = 16 und 6 Hz), 3,61 (q, 1H, CH_2 , J = 16 und 6 Hz), 3,83 und 3,88 (s, 6H, OCH_3), 3,94 (s, 6H, OCH_3), 4,33 (q, 1H, Methinproton an C-4a, J = 12 und 6 Hz), 4,94 (q, 1H, Methinproton an C-9a, J = 4 und 3 Hz), 5,68 (q, 1H, =C-H, J = 11 und 3 Hz), 6,88 (q, 1H, =C-H, J = 11 und 4 Hz), 8,53 und 8,61 (s, 2H, NH).

MS: 432 (M^+), 373 (base peak, $\text{M}^+ - \text{COOCH}_3$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_8$ (432,389)	Ber. C 52,77 H 4,66 N 12,93
	Gef. C 52,71 H 4,62 N 12,58

Fraktion 3:

1,4,6,9-Tetrakis(methoxycarbonyl)-4a,5-dihydro-2H-cyclohepta[1,2-d : 4,5-d'] dipyridazin (17)

Ausb. 0,3 g (13,95 %) gelborange Kristalle (aus Chloroform/Petrolether 1:3) vom Schmp. 173-174°C (Zers.).

IR-Spektrum (KBr): 3400 s (N-H), 1725 und 1710 ss (C=O).

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 2,28 (q, 1H, CH_2 , $J = 16$ und 7 Hz), 3,03 (d, 1H, Methinproton, $J = 7$ Hz), 3,94 (d, 1H, CH_2 , $J = 16$ Hz), 3,89, 4,02, 4,13 und 4,15 (s, 12H, OCH_3), 7,10 (d, 1H, =C-H, $J = 12,5$ Hz), 8,23 (d, 1H, =C-H, $J = 12,5$ Hz), 9,17 (bs, 1H, NH).

MS: 430 (M^+), 371 (base peak, $\text{M}^+ - \text{COOCH}_3$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8$ (430,373)	Ber.	C 53,02	H 4,21	N 13,00
	Gef.	C 52,86	H 3,99	N 12,82

Fraktion 4:

1,4,6,9-Tetrakis(methoxycarbonyl)-5H-cyclohepta[1,2-d:4,5-d']-dipyridazin (18)

Ausb. 0,1 g (4,67 %) hellgelbe Kristalle (aus Dioxan/Petrol-ether 1:1) vom Schmp. 174-176°C (Zers.).

IR-Spektrum (KBr): 1725 ss (C=O), 1625 m (C=C).

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 4,15 und 4,25 (s, 12H, OCH_3), 4,25 (2H, CH_2), 8,16 (s, 2H, =C-H).

MS: 428 (M^+)

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$ (428,357)	Ber.	C 53,27	H 3,76	N 13,08
	Gef.	C 52,86	H 3,47	N 12,93

Oxidation von Bisaddukt 16

Zu einer siedenden Lösung von 1,1 g (2,54 mmol) Bisaddukt 16 gibt man unter Stickstoff 1,3 g (5,72 mmol) DDQ. Sofort bildet sich ein Niederschlag von DDQH₂. Es wird noch 4 Stdn. gekocht. Das ausgeschiedene DDQH₂ wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Die gelben Kristalle (aus Methanol/Ether 1:1) vom Schmp. 176°C sind mit dem aus der vierten Fraktion der vorstehenden Umsetzung erhaltenen Dipyridazin 18 identisch. Ausb. 0,8 g (73,4 %).

Umsetzung von Cycloheptapyridazin 15 mit Tetrazin I

0,8 g (3,07 mmol) Cycloheptapyridazin 15 werden mit 0,6 g (3,07 mmol) Tetrazin I in siedendem Dioxan zur Reaktion gebracht. Nach 5 Stdn. wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Chloroform/Petrolether 1:3 umkristallisiert. Die gelborangen Kristalle vom Schmp. 173-174°C (Zers.) sind identisch mit der Verbindung 17, die als dritte Fraktion bei der Umsetzung von Tropiliden mit Tetrazin I erhalten wird. Ausb. 1,1 g (83,3 %).

Oxidation von Bisaddukt 17

1 g (2,32 mmol) Bisaddukt 17 wird in 70 ml absol. Benzol gelöst. Zu der siedenden Lösung gibt man unter Stickstoff 0,6 g (2,64 mmol) DDQ. Nach sechsstündiger Reaktionszeit wird vom ausgeschiedenen DDQH₂ abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand in wenig Methanol gelöst.

Die sich bildenden hellgelben Kristalle sind mit dem Dipyridazin 18 identisch, das sowohl bei der Umsetzung von Tropiliden mit Tetrazin I (Fraktion 4) als auch bei der Oxidation von Bisaddukt 16 erhalten wird.

Ausb. 0,7 g (70,7 %).

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,6,7,8,9,10-octahydrocyclo-octa[d]pyridazin (19)

1,5 g (13,6 mmol) Cycloocten werden in 70 ml absol. Methylenchlorid gelöst und mit 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I versetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüss. Alken abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Die farbl. Kristalle besitzen einen Schmp. von 105°C (Lit. /51/ 107°C).

Ausb. 2,1 g (75 %).

IR-Spektrum (KBr): 3350 s (N-H), 1725 und 1700 ss (C=O).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,25 - 2,15 (m, 11H, CH₂), 3,3 - 3,9 (m, 2H, Allyl- und Methinproton), 3,95 und 3,98 (s, 6H, OCH₃), 8,8 (bs, 1H, NH).

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,6,7,8,9,10-hexahydrocycloocta[d]-pyridazin (20)

Zu einer Lösung von 2 g (7,1 mmol) Addukt 19 in 100 ml absol. Benzol wird unter Stickstoff 1,8 g (8 mmol) DDQ gegeben und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt.

Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene DDQH₂ abfiltriert und das eingeeengte Filtrat mit Benzol/Essigsäureethylester 4:1 chromatographiert. Aus Methanol scheiden sich farbl. Kristalle vom Schmp. 128°C ab. Ausb. 1,3 g (65,7 %).

IR-Spektrum (KBr): 1730 ss (C=O).

¹H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃): 1,43 (m, 4H, Protonen an C-7 und C-8), 1,89 (m, 4H, Protonen an C-6 und C-9), 3,03 (m, 4H, Protonen an C-5 und C-10), 4,13 (s, 6H, OCH₃).

MS: 278 (M⁺)

C₁₄H₁₈N₂O₄ (278,308)

Ber. C 60,42 H 6,52 N 10,07

Gef. C 60,14 H 6,28 N 10,15

1,4-Diphenyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrocycloocta[d]pyridazin (21)

10 g Cycloocten und 2,34 g (10 mmol) 3,6-Diphenyltetrazin werden in 100 ml Xylol gerückflußt. Nach wenigen Minuten ist die rote Tetrazinfarbe verschwunden. Aus der dunkelgelben Lösung scheiden sich nach dem Erkalten gelbe Kristalle des Dihydrotetrazins ab. Überschüss. Cycloocten wird zusammen mit dem Xylol abdestilliert und der Rückstand mit Methylenchlorid/Essigsäureethylester 9:1 chromatographiert.

Die ersten Fraktionen enthalten 1,4-Dihydro-3,6-diphenyltetrazin, anschließend wird das oxidierte Diels-Alder-Addukt 21 eluiert. Aus Methanol scheiden sich farbl. Nadeln vom Schmp. 160-162°C ab. Ausb. 1,5 g (47,8 %).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3): 1,47 (m, 8H, aliphat. CH_2), 2,8 (m, 4H, benzyl. CH_2), 7,6 (s, 10 H, Ar-H).

MS: 314 (M^+)

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (314,430)

Ber. C 84,03 H 7,05 N 8,91

Gef. C 83,99 H 7,13 N 9,21

Umsetzung von 1,5-Cyclooctadien mit Tetrazin I

Zu einer Lösung von 2,16 g (20 mmol) 1,5-Cyclooctadien in 100 ml trockenem Methylenchlorid gibt man 3,96 g (20 mmol) Tetrazin I. Die unter Aufschäumen verlaufende Reaktion ist nach wenigen Minuten beendet. Das eingeeengte gelbe Filtrat wird mit Methylenchlorid/Essigsäureethylester 4:1 chromatographiert.

Fraktion 1:

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,6,9,10-hexahydrocycloocta[d]-pyridazin (22)

Ausb. 3,2 g (57,5 %) farbl. Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 117-118°C.

IR-Spektrum (KBr): 3300 s (N-H), 3020 m (Vinyl-C-H), 2940 und 2840 m (C-H), 1700 ss (C=O), 1630 m (C=C), 1570 s (C=N).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (100 MHz, CDCl_3): 1,32 (q, 2H, Prot. an C-5), 1,5 -2,5 (m, 7H, CH_2), 3,55 (q, 1H, Proton an C-10), 3,67 (m, 1H, Methinproton), 3,92 und 3,96 (s, 6H, OCH_3), 5,8 (m, 2H, =C-H), 8,95 (bs, 1H, NH).

MS: 278 (M^+), 247 ($M^+ - OCH_3$), 219 (base peak, $M^+ - COOCH_3$).

$C_{14}H_{18}N_2O_4$ (278,308)

Ber. C 60,42 H 6,52 N 10,07

Gef. C 60,28 H 6,49 N 10,08

Fraktion 2:

1,4,7,10-Tetrakis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,6,8,10a,11,12-octa-
hydrocycloocta[1,2-d:5,6-d']dipyridazin (23)

Ausb. 0,5 g (11,1 %) farbl. Kristalle (aus Methanol) vom
Schmp. 204°C.

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 1,57 - 2,2 (m, 6H, CH_2), 3,4 (m, 2H,
 CH_2), 3,8 (m, 2H, Methinprot.), 3,87 und 3,93 (s, 12H, OCH_3),
8,72 (bs, 2H, NH).

MS: 448 (M^+)

$C_{20}H_{24}N_4O_8$ (448,432)

Ber. C 53,57 H 5,39 N 12,49

Gef. C 53,40 H 4,74 N 12,53

Fraktion 3:

1,4,7,10-Tetrakis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,6,11,12-hexahydro-
cycloocta[1,2-d:5,6-d']dipyridazin (24)

Ausb. 0,2 g (6,7 %) farbl. Kristalle (aus Methanol) vom Schmp.
203°C.

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 1,74 (m, 2H, Prot. an C-5), 2,8 - 3,8
(m, 7H, $3CH_2$ u. Methinproton), 3,80, 3,92 und 4,07 (s, 12H,
 OCH_3), 8,86 (bs, 1H, NH).

MS: 446 (M^+)

1,4,7,10-Tetrakis(methoxycarbonyl)-5,6,11,12-tetrahydrocyclo-octa[1,2-d : 5,6-d'] dipyridazin (25)

Zu einer siedenden Lösung von 2,24 g (5 mmol) Bisaddukt 23 in 100 ml absol. Benzol gibt man unter Stickstoff 2,5 g (11 mmol) DDQ. Man erhitzt noch 6 Stdn. und filtriert das DDQH₂ ab. Aus Methanol erhält man farbl. Kristalle vom Schmp. 185°C (Zers.). Ausb. 1,6 g (72 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 3,48 (m, 8H, CH₂), 4,05 (s, 12H, OCH₃).

MS: 444 (M⁺)

C₂₀H₂₀N₄O₈ (444,40)

Ber. C 54,05 H 4,53 N 12,60

Gef. C 53,78 H 4,28 N 12,51

Darstellung der Cyclooctatriene /114/

52 g (0,5 mol) Cyclooctatetraen /155/, 120 g Ethanol, 20 g Wasser und 50 g Zinkstaub werden unter Rühren auf 70°C erwärmt. Man tropft 4 g 40prozentige Natronlauge zu und rührt noch eine Stunde. Es wird auf Raumtemp. gekühlt und das Reaktionsgemisch in 500 ml Wasser gegossen. Die organische Schicht wird abgetrennt und getrocknet.

Das Gemisch der beiden Cyclooctatriene wird durch Destillation über eine Drehbandkolonne getrennt.

1,3,6-Cyclooctatrien:

Ausb. 38 g (71,7 %), Sdp. 65°C/60 Torr.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,73 (m, 4H, CH₂), 5,62 (m, 4H, =C-H), 6,05 (q, 2H, =C-H).

1,3,5-Cyclooctatrien:

Ausb. 6 g (11,3 %), Sdp. 72°C/60 Torr.

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{): 2,43 (m, 4H, CH}_2\text{), 5,78 (m, 6H, =C-H).$

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,10-tetrahydrocycloocta[d]-pyridazin (26)

1,06 g (10 mmol) 1,3,6-Cyclooctatrien werden in 80 ml absol. Methylenchlorid gelöst und mit 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I versetzt. Nach wenigen Minuten ist die starke Stickstoffent-
wicklung beendet und die Lösung hat sich von rot nach gelb verfärbt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Aus Chloroform/Hexan 1:3 kristallisieren feine, farbl. Nadeln vom Schmp. 104-106°C.

Ausb. 2,3 g (83,3 %).

IR-Spektrum (KBr): 3340 s (N-H), 1720 und 1700 ss (C=O), 1640 und 1620 m (C=C), 1574 s (C=N).

$^1\text{H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl}_3\text{): 1,85 - 2,45 (m, 3H, Allylprot.), 3,34 (q, 1H, Allylproton), 3,86 (m, 1H, Methinproton), 3,84 und 3,88 (s, 6H, OCH}_3\text{), 5,9 (m, 4H, =C-H), 8,38 (bs, 1H, NH).$

MS: 276 (M^+)

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (276,292)

Ber. C 60,86 H 5,84 N 10,14

Gef. C 60,53 H 5,90 N 10,07

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,10-dihydrocycloocta[d]pyridazin (27)

Zu einer siedenden Lösung von 2 g (7,3 mmol) Dihydropyridazin 26 in 100 ml absol. Benzol gibt man unter Stickstoff 1,8 g (7,9 mmol) DDQ. Man erhitzt noch 3 Stdn., filtriert vom ausgeschiedenen DDQH₂ ab und chromatographiert das eingeeengte Filtrat mit Benzol/Essigsäureethylester 4:1. Aus Methanol erhält man farbl. Kristalle vom Schmp. 127-129°C.

Ausb. 1,5 g (75 %).

IR-Spektrum (KBr): 3020 m (Vinyl-C-H), 2960 m (C-H), 1730 ss (C=O), 1630 w (C=C), 1540 m (C=N).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 3,77 (d, 4H, CH₂), 4,1 (s, 6H, OCH₃), 5,57 - 6,38 (m, 4H, =C-H).

MS: 274 (M⁺)

C₁₄H₁₄N₂O₄ (274,276) Ber. C 61,30 H 5,14 N 10,21

Gef. C 60,82 H 4,90 N 10,35

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a-dihydrocycloocta[d]pyridazin (29)

Eine Lösung von überschüss., frisch destilliertem Cyclooctatetraen (8,32 g, 80 mmol) in trockenem Methylenchlorid wird mit 3,96 g (20 mmol) Tetrazin I versetzt. Nach drei Tagen war die rote Tetrazinfarbe verschwunden. Das überschüss. Cyclooctatetraen wurde abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umgelöst. Ausb. 5 g (91,2 %) orange Kristalle vom Schmp. 125-126°C.

IR-Spektrum (KBr): 3340 s (N-H), 1720 und 1700 ss (C=O),
1610 m (C=C), 1580 s (C=N).

^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl_3): 3,8 u. 3,87 (s, 6H, OCH_3),
3,91 (d, 1H, H an C-4a), 5,72 (q, 1H, H an C-5), 6,0 - 6,4
(m, 4H, =C-H), 7,63 (d, 1H, H an C-10), 8,94 (bs, 1H, NH).

UV (CH_2Cl_2): 213 (7,97), 229 (8,7), 242 (9,0), 296 (11,5),
400 (5,61), 413 (5,62).

MS: 274 (M^+)

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (274,276)

Ber. C 61,31 H 5,14 N 10,21

Gef. C 61,23 H 4,88 N 10,23

1,4-Bis(methoxycarbonyl)cycloocta[d]pyridazin (30)

Zu einer siedenden Lösung von 2,74 g (10 mmol) Addukt 29 in
100 ml absol. Benzol gibt man unter Stickstoff 2,5 g (11 mmol)
DDQ. Nach sechsstündigem Kochen wird vom ausgeschiedenen DDQH_2
abfiltriert und das eingeeengte Filtrat mit Benzol/Essigsäure-
ethylester 4:1 chromatographiert. Aus Methanol scheiden sich
schwach gelbgrün gefärbte Kristalle vom Schmp. 138-140°C ab.
Ausb. 1,6 g (58,4 %).

IR-Spektrum (KBr): 1730 ss (C=O).

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 4,08 (s, 6H, OCH_3), 6,08 (s, 2H, Vi-
nylprot. an C-7 und C-8), 6,39 (d, 2H, Vinylprot. an C-6 und
C-9, $J_{\text{AB}} = 12$ Hz), 6,82 (d, 2H, Vinylprot. an C-5 und C-10,
 $J_{\text{AB}} = 12$ Hz).

MS: 272 (M^+)

$C_{14}H_{12}N_2O_4$ (272,260)	Ber. C 61,76 H 4,44 N 10,29
	Gef. C 61,59 H 4,31 N 10,42

1,4,7,10-Tetrakis(methoxycarbonyl)-2,4a-dihydrocycloocta-
[1,2-d:5,6-d'] dipyridazin (31)

0,55 g (2 mmol) Cyclooctapyridazin 30 und 0,4 g (2 mmol) Tetra-
 trazin I werden in 50 ml absol. Dioxan zwei Tage zum Sieden
 erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Um-
 kristallisieren des Rückstandes aus Chloroform/Petrolether 1:3
 erhält man das Bisaddukt 31 in Form von orangen Kristallen
 vom Schmp. 200°C (Zers.). Ausb. 0.8 g (91 %).

IR-Spektrum (KBr): 3380 s (N-H), 1730 und 1710 ss (C=O).

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 3,81 und 4,03 (s, 6H, OCH_3), 4,17
 (s, 6H, OCH_3), 4,52 (d, 1H, Methinproton, $J = 9$ Hz), 6,38 (q,
 1H, Vinylproton an C-5, $J = 11$ und 9 Hz), 6,92 (d, 1H, Vinyl-
 proton an C-6, $J = 11$ Hz), 6,65 (d, 1H, Vinylproton an C-11,
 $J_{AB} = 14$), 8,17 (d, 1H, Vinylproton an C-12, $J_{AB} = 14$), 8,77
 (bs, 1H, NH).

MS: 442 (M^+), 411 ($M^+ - OCH_3$), 383 ($M^+ - COOCH_3$).

$C_{20}H_{18}N_4O_8$ (442,384)	Ber. C 54,30 H 4,10 N 12,66
	Gef. C 54,18 H 3,80 N 12,40

1,4,7,10-Tetrakis(methoxycarbonyl)cycloocta[1,2-d : 5,6-d'] -
dipyridazin (32)

Zu einer siedenden Lösung von 0,44 g (1 mmol) des Bisaddukts 31 in 50 ml absol. Benzol gibt man unter Stickstoff 0,25 g (1,1 mmol) DDQ und kocht 3 Stdn. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen DDQH₂ und Umkristallisieren des Filtratrückstands aus Methanol erhält man gelbe Kristalle vom Schmp. 202°C (Zers.). Ausb. 0,3 g (68,2 %).

IR-Spektrum (KBr): 1735 ss (C=O).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 4,12 (s, 12H, OCH₃), 7,27 (s, 4H, =C-H).

MS: 440 (M⁺)

C₂₀H₁₆N₄O₈ (440,368)

Ber. C 54,55 H 3,66 N 12,72

Gef. C 54,51 H 3,33 N 12,47

E-11,12-Dichlordibenzobicyclo[2.2.2]octadien (35)

10 g (56 mmol) Anthracen und 50 g (520 mmol) E-1,2-Dichlorethen werden im Bombenrohr 24 Std. auf 190°C erhitzt. Überschuss. Dichlorethen wird abdestilliert und der Rückstand in Petrolether gelöst. Das sich abscheidende Anthracen wird abfiltriert und das Filtrat mit Aktivkohle aufgeköcht und eingengt. Beim Abkühlen fallen farbl. Kristalle aus.

Ausb. 8,5 g (58,6 %), Schmp. 112-113°C (Lit. /123/ 113,5-114°C).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 4,23 (d, 2H, CHCl), 4,43 (d, 2H, Brückenkopfprotonen), 7,33 (m, 8H, Ar-H).

Dibenzobarrelen (36)

Zu einer siedenden Lösung von 6,9 g (25 mmol) der Dichlorverbindung 35 in 160 ml Amylalkohol werden insgesamt 9 g Natrium in Form kleiner Stücke gegeben. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen, der Amylalkohol abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 4,0 g (78,4 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 117-119°C (Lit. /123/ 119-120,5°C).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 5,13 (q, 2H, Brückenkopfprotonen), 6,83 - 7,43 (m, 10 H, 2 Vinyl- und 8 aromat. Prot.).

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,10-tetrahydro-5,10[1',2'] -
benzenobenzo[g]phthalazin (37)

Zu einer Lösung von 2,04 g (10 mmol) Dibenzobarrelen (36) in 70 ml trockenem Methylenchlorid gibt man 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I. Die anfangs starke Stickstoffentwicklung ist nach 2 Stdn. beendet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Die noch nicht ganz reine Verbindung wird nochmals aus Acetonitril umgelöst. Man erhält farbl. Kristalle vom Schmp. 194-196°C. Ausb. 3,1 g (82,9 %).

IR-Spektrum (KBr): 3340 s (N-H), 1710 ss (C=O).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,77 (d, 1H, Methinproton), 3,84 und 3,97 (s, 6H, OCH₃), 5,89 (d, 1H, Brückenkopfproton an C-5), 6,23 (s, 1H, Brückenkopfproton an C-10), 7,03 - 7,67 (m, 8H, Ar-H), 8,5 (bs, 1H, NH).

MS: 374 (M⁺), 178 (Anthracen).

C₂₂H₁₈N₂O₄ (374,396)

Ber. C 70,58 H 4,84 N 7,48

Gef. C 70,70 H 4,87 N 7,47

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,10-dihydro-5,10[1',2'] benzeno-
benzo[g]phthalazin (38)

Durch eine Lösung von 1,87 g (5 mmol) Dihydropyridazin 37 in 100 ml absol. Benzol wird eine halbe Std. Stickstoff geleitet. Dann gibt man 1,35 g (6 mmol) DDQ hinzu und erhitzt zum Sieden. Nach 10 Stdn. wird vom ausgeschiedenen DDQH₂ abfiltriert.

Der Rückstand des Filtrats wird mit Methylenchlorid/Essigsäure-ethylester 3:1 chromatographiert. Durch Umkristallisierung aus Methanol erhält man gelbgrüne Kristalle, die bei 235-238⁰C unter Zersetzung schmelzen. Ausb. 1,2 g (64,5 %).

IR-Spektrum (KBr): 3077 und 3040 m (C-H bei Aromaten), 2960 m und 2860 w (C-H), 1725 ss (C=O).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 4,15 (s, 6H, OCH₃), 6,78 (s, 2H, Brückenkopfprotonen), 7,37 (mc, AA'BB'-System, 8H, Ar-H).

MS: 372 (M⁺), 178 (Anthracen).

C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₄ (372,380)	Ber. C 70,96 H 4,33 N 7,52
	Gef. C 70,77 H 4,43 N 7,63

1,4-Diphenyl-5,10-dihydro-5,10[1',2'] benzenobenzo[g]phthalazin (39)

Eine Lösung von 0,6 g (3 mmol) Dibenzobarrelen (36), 0,7 g (3 mmol) 3,6-Diphenyltetrazin und 0,3 g p-Benzochinon in 100 ml absol. Toluol wird einen Tag lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten werden die gebildeten schwarzen Chinhydronkristalle abfiltriert. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zuerst mit Benzol, später mit Benzol/Essigsäureethylester 9:1 chromatographiert.

Zuerst wird nicht umgesetztes 3,6-Diphenyltetrazin eluiert, anschließend 3,6-Diphenylpyridazin und Anthracen als Retro-Diels-Alder-Produkte. Aus der letzten Fraktion erhält man nach Umkristallisieren aus Methanol farb. Kristalle des Adukts 39.

Ausb. 0,6 g (50 %), Schmp. 250°C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 6,0 (s, 2H, Brückenkopfprotonen), 7,34 (mc, AA'BB'-System, 4H, C₆H₄), 7,76 (m, 10 H, C₆H₅).

MS: 408 (M⁺), 178 (base peak, Anthracen).

C₃₀H₂₀N₂ (408,504)

Ber. C 88,20 H 4,93 N 6,85

Gef. C 87,70 H 4,64 N 6,67

1,2,3,4-Tetrahydro-9-oxo-1,4-ethanonaphthalin-2,3-endo-dicarbonsäure (40) /128/

In einem 2l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer werden 392 g (4 mol) Maleinsäureanhydrid mit einem Heizpilz bis zur Lösung erhitzt. Hierzu gibt man unter Rühren 576 g (4 mol) 2-Naphthol und erhitzt 1,5 Stdn. auf 220-240°C. Die auf ca. 100°C abgekühlte Lösung gießt man in 3l heißen Essigsäureethylester. Die sich bildende Kristallmasse wird nochmals aus Essigester umkristallisiert. Man erhält 450 g farbl. Kristalle vom Schmp. 191-193°C.

Umkristallisieren des Anhydrids aus Wasser ergibt die Dicarbonsäure 40. Die Substanz schmilzt bei 180-182°C unter Zersetzung, wenn sie bei 170°C in den Schmelzblock gegeben wird. Bei normalem Aufheizen erhält man den Schmp. des Anhydrids. Ausb. 420 g.

1,4-Dihydro-9-oxo-1,4-ethanonaphthalin (41)

380 g (1,46 mol) Dicarbonsäure 40 werden in 1,5 l absol. Benzol und 260 ml trockenem Pyridin unter Stickstoff 2 Stdn. auf

55°C erhitzt. Bei Zugabe von 670 g (1,51 mol) Bleitetraacetat und 0,5 g Kupfer-II-acetathydrat setzt eine heftige Reaktion unter CO₂-Entwicklung ein. Die dunkle Lösung wird 3 Stdn. bei 55°C gerührt. Anschließend gibt man 1,1 l 12proz. HNO₃ zu und rührt die zwei Phasen mehrere Stunden. Die benzolische Phase wird zweimal mit 20proz. Kalilauge und mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein braunes Öl zurück, das mit Benzol chromatographiert wird. Umkristallisieren aus Ether/Petrolether 1:1 führt zu farbl. Kristallen vom Schmp. 55-56°C (Lit. /118/ 55,5-56,6°C).

Ausb. 20,4 g (8,2 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,05 (m, 2H, CH₂), 4,18 (m, 1H, Brückenkopfproton), 4,42 (q, 1H, Brückenkopfproton), 6,7 (m, 2H, =C-H), 7,26 (m, 4H, Ar-H).

1,4-Dihydro-9-hydroxy-1,4-ethanonaphthalin (42)

Zu einer Lösung von 18,7 g (110 mmol) des Ketons 41 in 200 ml Ethanol gibt man bei 0°C 2,6 g (70 mmol) NaBH₄ und rührt 18 Stdn. bei Raumtemp. Man gibt 100 ml Wasser hinzu, rührt eine Stunde, destilliert das Ethanol ab und extrahiert die zurückbleibende wässr. Phase mit Ether. Nach Abziehen des Ethers hinterbleibt ein Öl. Ausb. 17,6 g (93,1 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,1 und 2,18 (m, 2H, CH₂), 1,72 (s, 1H, OH), 4,0 (m, 3H, Brückenkopfprotonen und H-C-OH), 6,58 (m, 2H, =C-H), 7,28 (m, 4H, Ar-H).

1,4-Dihydro-9-hydroxy-1,4-ethanonaphthalin-methylxanthogenat-
ester (43)

Man löst 17,6 g (102,3 mmol) Alkohol 42 in 400 ml absol. Benzol und leitet eine halbe Std. Stickstoff durch die Lösung. 7 g einer Natriumhydrid-Mineralöl-Suspension werden mit Benzol gewaschen und zusammen mit 0,1 ml Ethanol zu der Lösung gegeben. Nach 3 Stdn. gibt man 30 ml Schwefelkohlenstoff, nach weiteren 5 Stdn. 30 ml Methyljodid zu und rührt noch 19 Stdn. Es wird Wasser zugegeben, die Benzolphase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 23 g (85,8 %) eines orangen Öls.

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 1,3 (m, 2H, CH_2), 2,2 bzw. 2,5 (s, 3H, SCH_3 des Isomerengemischs), 3,83 und 4,38 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 5,67 (m, 1H, H-C-O), 6,63 (m, 2H, =C-H), 7,18 (m, 4H, Ar-H).

1,4-Dihydro-1,4-ethenonaphthalin (Benzobarrelen) (44)

23 g (87,8 mmol) Methylxanthogenatester 43 werden eine Std. bei 230°C pyrolysiert. Nach Chromatographie mit Petrolether erhält man 4 g (29,6 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 65°C (Lit. /118/ $65,5-66^\circ\text{C}$).

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 4,9 (m, 2H, Brückenkopfprotonen), 6,75 - 7,3 (m, 8H, Vinyl- und aromat. Protonen).

Reaktion von Benzobarrelen mit Tetrazin I

Eine Lösung von 1,54 g (10 mmol) Benzobarrelen in 80 ml absol. Methylenchlorid wird mit 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I versetzt. Nach Beendigung der lebhaften Stickstoffentwicklung wird das Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid/Essigsäureethylester 9:1 chromatographiert.

Als erste Fraktion wird Naphthalin eluiert, die nächste Fraktion erweist sich als 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazin.

Umsetzung von Bicyclo[2.2.2]octadien (46) mit Tetrazin I

0,8 g (7,5 mmol) Bicyclo[2.2.2]octadien (46) /138/, gelöst in 100 ml trockenem Methylenchlorid, werden mit 3,16 g (15 mmol) Tetrazin I versetzt. Innerhalb weniger Minuten verschwindet die rote Tetrazinfarbe. Das gelbe Filtrat wird eingeeengt und mit Methylenchlorid/Ethylacetat 3:1 chromatographiert.

Fraktion 1:

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a,5,8-tetrahydro-5,8-ethano-phthalazin (47)

Ausb. 0,5 g (24,1 %) farbl. Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 137°C.

IR-Spektrum (KBr): 3380 s (N-H), 1710 ss (C=O).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,46 (m, 4H, CH₂), 2,7 (d, 1H, Methinproton), 3,04 und 3,82 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 3,95 und 3,91 (s, 6H, OCH₃), 6,15 (m, 2H, =C-H), 6,84 (bs, 1H, NH).

MS: 276 (M⁺), 217 (M⁺ - COOCH₃).

Fraktion 2:

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,8-dihydro-5,8-ethanophthalazin (48)

Ausb. 0,8 g (38,9 %) gelbgrüne Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 132-134°C.

IR-Spektrum (KBr): 1720 und 1715 ss (C=O).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,62 (m, 4H, CH₂), 4,16 (s, 6H, OCH₃), 5,05 (m, 2H, Brückenkopfprotonen), 6,63 (m, 2H, =C-H).

MS: 274 (M⁺)

C₁₄H₁₄N₂O₄ (274,276)

Ber. C 61,31 H 5,14 N 10,21

Gef. C 61,44 H 4,92 N 9,81

1,4,6,9-Tetrakis(methoxycarbonyl)-5,10-dihydro-5,10-ethanopyridazino[4,5-g]phthalazin (49)

Zu einer Lösung von 0,27 g (1 mmol) Monoaddukt 48 in 50 ml absol. Methylenchlorid gibt man 0,4 g (2 mmol) Tetrazin I. Man erhitzt 2 Tage zum Sieden und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus Acetonitril um. Ausb. 0,3 g (67,9) farbl. Kristalle vom Schmp. 230°C (Zers.).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,9 (m, 4H, CH₂), 4,21 (s, 12H, OCH₃), 6,58 (m, 2H, Brückenkopfprotonen).

MS: 442 (M⁺)

C₂₀H₁₈N₄O₈ (442,384)

Ber. C 54,30 H 4,10 N 12,66

Gef. C 54,41 H 3,90 N 12,56

8-Cyantricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en (50a)

36,8 g (0,4 mol) Tropiliden und 21,2 g (0,4 mol) Acrylnitril (und eine Spatelspitze Hydrochinon zur Unterdrückung der Polymerisation) werden 22 Std. im Bombenrohr auf 165°C erhitzt. Nach Abdestillieren der Ausgangssubstanz und der Vakuumdestillation des Rückstands erhält man eine farbl. Flüssigkeit.

Ausb. 40 g (69 %), Sdp. 65-70°C/0,1 Torr.

IR-Spektrum (Film): 3070 m (Cyclopropan-C-H), 2240 s (C≡N).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 0 - 0,33 und 0,77 - 1,5 (m, 4H, Cyclopropanprot.), 1,5 - 2,5 (m, 2H, CH₂), 2,66 (m, 1H, H-C-CN), 3,0 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 5,93 (m, 2H, =C-H).

Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-8-carbonsäure (50b)

39 g (0,27 mol) Nitril 50a werden mit 135 g 22,5proz. wässr. Kalilauge und 80 ml Ethanol bis zur Beendigung der Ammoniak-Entwicklung (4 Tage) gekocht. Es wird mit halbkonz. Salzsäure versetzt und ausgeethert. Die Carbonsäure 50b wurde als Rohprodukt weiterverarbeitet.

Ausb. 41 g (92,6 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 0,1 und 0,93 (m, 4H, Cyclopropanprot.), 1,8 (m, 2H, CH₂), 2,84 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 3,24 (m, 1H, H-C-COOH), 5,9 (m, 2H, =C-H), 11,47 (s, 1H, COOH).

Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-8-carbonsäurechlorid (50c)

41 g (0,25 mol) Carbonsäure 50b werden mit 30 ml Thionylchlorid versetzt und 2 Stdn. gerückflußt. Das überschüss. Thionylchlorid wird abdestilliert und das Carbonsäurechlorid 50c im Vakuum destilliert.

Ausb. 31 g (68,1 %) farbl. Flüssigkeit, Sdp. 93°C/1 Torr.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 0,1 und 1,0 (m, 4H, Cyclopropanprot.), 1,87 (m, 2H, CH₂), 2,7 - 3,6 (m, 3H, Brückenkopfprot. und H-C-COCl), 5,9 (m, 2H, =C-H).

(Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-8-yl)carbaminsäuremethylester (50f)

28 g (0,15 mol) des Säurechlorids 50c werden in 200 ml Benzol und 50 ml Ether gelöst und bei -5°C unter starkem Rühren mit einer Lösung von 35 g Natriumazid in 90 ml Wasser versetzt. Nach 2 Stdn. Rühren bei 0°C wird die wässr. Schicht abgetrennt und die benzolische Lösung des Azids 50d bei 0°C mit Calciumchlorid getrocknet.

Die benzolische Lösung des Azids 50d wird 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das so erhaltene Isocyanat 50e wird zur Herstellung des Urethans 50f mit 100 ml absol. Methanol versetzt und 12 Stdn. gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 26 g (87,5 % bezogen auf das Säurechlorid 50c) einer öligen Flüssigkeit.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 0,07 und 0,9 (m, 4H, Cyclopropanprot.), 1,83 (m, 2H, CH₂), 2,8 (m, 2H, H-C-NH), 3,63 (s, 3H, OCH₃), 4,47 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 5,8 (m, 2H, =C-H).

8-Methylaminotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en (50g)

26 g (135 mmol) Urethan 50f, gelöst in 300 ml absol. Ether, werden unter Rühren so zu 11 g (0,18 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml absol. Ether gegeben, daß das Gemisch am Sieden gehalten wird. Es wird noch 20 Stdn. gekocht und anschließend mit Wasser zersetzt. Das ausgeschiedene Aluminiumhydroxid wird abgetrennt, die Etherphase mit K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert.

Ausb. 17,9 g (89 %).

8-Dimethylaminotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en (50h)

17,9 g (0,12 mol) Methylamin 50g werden zu 16 g Ameisensäure gegeben. Hierzu gibt man 12 ml 37proz. Formalinlösung und erhitzt 10 Stdn. zum Sieden. Man säuert mit halbkonz. Salzsäure an und schüttelt mit Ether aus. Die salzsaure wässr. Phase wird im Scheidetrichter unter Ether mit 5N NaOH alkalisch gemacht und mit Ether extrahiert. Die mit K_2CO_3 getrocknete Etherlösung wird über eine Kolonne eingedampft.

Ausb. 11,8 g (60,3 %).

Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (51)

10 g (0,06 mol) Dimethylamin 50h werden in 50 ml absol. Methanol gelöst. Hierzu tropft man 5 ml Methyljodid und erhitzt eine Stunde zum Sieden. Das ausgeschiedene Methojodid 50i wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und mit Silberoxid (hergestellt aus 20 g $AgNO_3$ und 90 ml 2N NaOH) in 60 ml Wasser

mehrere Stdn. gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird das Filtrat eingeeengt und das quartäre Ammoniumhydroxid 50j unter Anlegung eines Wasserstrahlvakuumms bei 160°C pyrolysiert.

In der mit flüssiger Luft gekühlten Kühlfalle sammelt sich das stark flüchtige Dien 51. Ausb. 1 g (14,1 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 0,52 und 1,05 (m, 4H, Cyclopropanprot.), 3,52 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 5,9 und 6,52 (q, 4H, =C-H).

3,6-Bis(methoxycarbonyl)-4,5-diazatetracyclo[6.3.2.0^{2,7}.0^{9,11}]-trideca-2,5,12-trien (52)

Man gibt zu einer Lösung von 0,59 g (5 mmol) Dien 51 in 70 ml trockenem Methylenchlorid 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I.

Nach Beendigung der zunächst lebhaften Stickstoffentwicklung ist noch nicht alles Tetrazin umgesetzt. Überschüss. Tetrazin wird durch Kochen mit Methanol zerstört.

Ausb. 0,9 g (62,5 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 0,3 und 1,12 (m, 4H, Cyclopropanprot.), 2,64 (d, 1H, Methinproton), 3,4 und 4,1 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 3,85 und 3,91 (s, 6H, OCH₃), 5,98 (m, 2H, =C-H), 7,65 (bs, 1H, NH).

MS: 288 (M⁺)

3',6'-Bis(methoxycarbonyl)-6,7[4',5'] pyridazinotricyclo-
[3.2.2.0^{2,4}]-nona-6,8-dien (53)

0,9 g (3,1 mmol) Dihydropyridazin 52 werden in 100 ml absol. Benzol gelöst und unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach einer halben Std. gibt man 0,9 g (4 mmol) DDQ hinzu und erhitzt noch weitere 4 Stdn. Der Niederschlag (DDQH₂) wird abfiltriert, das Filtrat eingeengt und mit Benzol/Ethylacetat 4:1 chromatographiert. Aus Ether/Petrolether 1:1 erhält man 0,5 g (56,4 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 123-125°C.

IR-Spektrum (KBr): 1720 und 1710 ss (C=O).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 0,57 - 1,5 (m, 4H, Cyclopropanprot.), 4,15 (s, 6H, OCH₃), 5,32 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 6,27 (q, 2H, =C-H).

MS: 286 (M⁺), 227 (M⁺ - COOCH₃).

C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄	(286,287)	Ber.	C 62,93	H 4,93	N 9,78
		Gef.	C 62,74	H 4,75	N 9,36

Benzobicyclo[2.2.2]octenonoxim (54)

10,6 g (62,3 mmol) Benzobicyclo[2.2.2]octenon 41 werden in 100 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 10 g Natriumacetat und 10 g Hydroxylaminhydrochlorid in 20 ml Wasser versetzt. Man rührt 8 Stdn. und filtriert die farbl. Kristalle ab. Ausb. 7,8 g (67,5 %), Schmp. 153-154°C (Lit. /156/ 154-156°C).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,40 (m, 2H, CH₂), 4,16 (m, 1H, Brückenkopfproton), 4,55 (q, 1H, Brückenkopfproton),

6,69 (m, 2H, =C-H), 7,24 (m, 4H, Ar-H), 9,16 (bs, 1H, N-OH, mit D₂O austauschbar).

9-Amino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin (55)

In die siedende Lösung von 7,4 g (40 mmol) Oxim 54 in 150 ml absol. Ethanol gibt man 20 g Natrium in kleinen Stücken. Nachdem sich alles Natrium gelöst hat, läßt man etwas abkühlen, gibt 200 ml Wasser hinzu und destilliert den Alkohol ab. Der stark alkalische Rückstand wird mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wird mit 2N HCl ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung wird mit Ether überschichtet und mit 4N KOH alkalisch gemacht. Die Etherlösung wird abgetrennt, gewaschen und mit K₂CO₃ getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers hinterbleibt ein braunes Öl. Ausb. 3,2 g (46,8 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1 - 2 (m, 2H, CH₂), 2,57 (bs, 2H, NH₂, mit D₂O austauschbar), 3,05 (m, 1H, H-C-N), 3,75 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 6,5 (m, 2H, =C-H), 7,2 (m, 4H, Ar-H).

9-Dimethylamino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin (56)

Zu 1,71 g (10 mmol) Amin 55 wird 2,5 ml Ameisensäure und 1,7 ml 37proz. Formalinlösung gegeben und 7 Stdn. bei 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit verd. HCl versetzt und die Reaktionslösung dreimal mit Ether extrahiert. Die salzsaure Lösung wird unter Ether mit 25proz. Natronlauge alkalisch gemacht und mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wird mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit K₂CO₃ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein Öl.

Ausb. 1,4 g (70,3 %).

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 1 - 2 (m, 2H, CH_2), 2,25 (m, 1H, H-C-N), 2,16 und 2,28 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, isomere Verb.), 3,86 und 4,15 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 6,56 (m, 2H, =C-H), 7,22 (m, 4H, Ar-H).

Reaktion von Dimethylaminoalken 56 mit 3,6-Diphenyltetrazin

1 g (5 mmol) Alken 56 und 2,34 g (10 mmol) 3,6-Diphenyltetrazin werden in 100 ml absol. Benzol unter Stickstoff mehrere Std. zum Sieden erhitzt. Bei der Säulenchromatographie mit Benzol/Ethylacetat 4:1 werden als erste Fraktionen 3,6-Diphenyltetrazin und das entsprechende Dihydotetrazin eluiert. Aus der nächsten Fraktion lassen sich ockerfarbene Kristalle vom Schmp. 229-230°C (aus Methanol) isolieren, die sich als 1,4-Diphenyl-2,3-diazaanthracen (57) erweisen.

Die Verbindung wurde gleichzeitig von Haddadin /157/ auf anderem Weg hergestellt.

Ausb. 0,9 g (54,2 %).

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 7,5 - 8,2 (m, 14H, Ar-H), 8,79 (s, 2H, aromat. Prot. an C-5 und C-10).

MS: 332 (M^+)

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (332,406)

Ber. C 86,72 H 4,85 N 8,43

Gef. C 86,65 H 4,93 N 8,44

2,3-Diaza-9,10-dihydro-1,4-diphenyl-11-methylmercaptothio-
carbonyloxy-9,10-ethanoanthracen (58)

3,9 g (15 mmol) Alkenxanthogenat 43 und 7 g (30 mmol) 3,6-Diphenyltetrazin werden in 150 ml absol. Xylol einen Tag unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Dihydotetrazin abfiltriert und das eingeeengte Filtrat mit Benzol/Ethylacetat 4:1 chromatographiert.

Als erste Fraktionen werden 3,6-Diphenyltetrazin (rotviolett) und die entsprechende Dihydroverbindung (gelb) isoliert.

Anschließend wird das oxidierte Diels-Alder-Addukt 58 als Isomerengemisch eluiert. Aus Methanol scheiden sich farblose Kristalle vom Schmp. 180-182°C ab. Ausb. 4,3 g (61,5 %).

Durch nochmalige Chromatographie gelingt die Trennung der beiden isomeren Verbindungen.

Das hauptsächlich gebildete Isomere hat folgende Daten:

Schmp. 188°C

IR-Spektrum (KBr): 1070 s (C=S).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,1 - 1,9 (m, 2H, CH₂), 2,42 (s, 3H, SCH₃), 4,83 (t, 1H, Brückenkopfproton), 5,23 (d, 1H, Brückenkopfproton), 5,9 (m, 1H, H-C-O), 7,25 - 7,9 (m, 14H, Ar-H).

MS: 466 (M⁺), 359 (base peak, M⁺ - O-C(=S)-SCH₃).

C₂₈H₂₂N₂OS₂ (466,625)

Ber. C 72,07 H 4,75 N 6,0

Gef. C 72,11 H 4,58 N 6,12

9,10-Dihydro-1,4-diphenyl-9,10-etheno-2,3-diazaanthracen (59)

Eine Lösung von 1,2 g (2,6 mmol) Xanthogenat 58 in 100 ml o-Dichlorbenzol wird 8 Stdn. am schwachen Sieden gehalten (Ölbadtemp. 200°C). Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Umlösen des Rückstands aus Chloroform/Petrolether 1:3 erhält man das Alken 59 als farbl. Kristalle vom Schmp. 247-248°C (Zers.). Ausb. 0,5 g (54,3 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 5,7 (q, 2H, Brückenkopfprotonen), 7 - 8 (m, 2 Vinylprot. und 14 Ar-H).

MS: 358 (M⁺), 202 (base peak, M⁺ - C₁₀H₈ - N₂), 128 (Naphthalin).

C₂₆H₁₈N₂ (358,444)

Ber. C 87,12 H 5,06 N 7,81

Gef. C 86,81 H 4,75 N 8,04

9,10-Dihydro-1,4,5,8-tetraphenyl-9,10[1',2']-benzeno-2,3,6,7-tetraazaanthracen (60)

Eine Lösung von 0,36 g (1 mmol) Alken 59, 0,23 g (1 mmol) 3,6-Diphenyltetrazin und 0,11 g (1 mmol) p-Benzochinon in 100 ml Xylol wird einen Tag auf 150°C erhitzt. Das Xylol wird abdestilliert und der Rückstand in wenig Benzol gelöst. Einige sich abscheidende Chinhydronkristalle werden abfiltriert und das Filtrat mit Benzol, später mit Benzol/Ethylacetat 5:1 chromatographiert. Das Tetraazatriptycen 60 bildet gelbe Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 265°C (Zers.). Ausb. 0,25 g (44,5 %).

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{): 6,5 (s, 2H, Brückenkopfprotonen), 7,6 (m, 24H, Ar-H).$

MS: 562 (M^+)

$\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_4$ (562,676)

Ber. C 85,38 H 4,65 N 9,95

Gef. C 85,41 H 4,92 N 9,80

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-11-methylmercaptothiocabonyloxy-2,4a,9,10-tetrahydro-9,10-ethano-2,3-diazaanthracen (61)

Zu einer Lösung von 5,2 g (20 mmol) Alken-Xanthogenat 43 in 100 ml trockenem Methylenchlorid werden 3,96 g (20 mmol) Tetrazin I gegeben. Die Hauptreaktion mit starker Stickstoffentwicklung ist in wenigen Minuten beendet. Am nächsten Tag ist die rote Tetrazinfarbe verschwunden. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Benzol/Ethylacetat 4:1 chromatographiert.

Als erste Fraktion wird ein Öl isoliert, das nach Versetzen mit Methanol farbl. Kristalle vom Schmp. 165-168°C ergibt und sich als das Dihydropyridazin-Addukt 61 erweist.

Ausb. 4,5 g (52,1 %).

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{): 2,3 (m, 2H, CH}_2\text{), 2,57 (s, 3H, SCH}_3\text{), 3,37 (d, 1H, Methinproton), 3,79 und 3,93 (s, 6H, OCH}_3\text{), 5,04 (m, 2H, Brückenkopfprotonen), 5,5 (m, 1H, H-C-O), 7,28 (m, 4H, Ar-H), 8,73 (bs, 1H, NH).$

MS: 432 (M^+)

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (432,517)

Ber. C 55,54 H 4,60 N 6,48

Gef. C 55,05 H 4,08 N 6,38

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-9,10-dihydro-11-methylmercaptothio-
carbonyloxy-9,10-ethano-2,3-diazaanthracen (62)

Zu einer siedenden Lösung von 4,32 g (10 mmol) Dihydropyridazin 61 in 100 ml absol. Benzol gibt man unter Stickstoff 2,5 g (11 mmol) DDQ. Nach 6 Stdn. wird vom ausgeschiedenen DDQH₂ abfiltriert und das eingeeengte Filtrat mit Benzol/Ethylacetat 5:1 chromatographiert.

Ausb. 3,5 g (81,4 %) farbl. Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 172°C.

IR-Spektrum (KBr): 1725 ss (C=O), 1070 s (C=S).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,0 und 2,5 (m, 2H, CH₂), 2,4 (s, 3H, SCH₃), 4,16 und 4,18 (s, 6H, OCH₃), 5,56 (t, 1H, Brückenkopfproton), 5,97 (m, 2H, Brückenkopfproton und H-C-O), 7,45 (m, 4H, Ar-H).

MS: 430 (M⁺), 399 (M⁺ - OCH₃), 371 (M⁺ - COOCH₃), 323 (base peak, M⁺ - O-C-SCH₃).

C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₅ S ₂ (430,501)	Ber. C 55,80 H 4,21 N 6,51
	Gef. C 56,34 H 4,02 N 6,61

Pyrolyse von Methylxanthogenat 62

2,15 g (5 mmol) Methylxanthogenat 62 werden unter Anlegung eines Wasserstrahlvakuumms bei einer Temp. von 180-190°C (Ölbad) pyrolysiert.

Aus dem verkohlten Rückstand läßt sich kein Alken isolieren.

2,3-Benzobicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-7,8-dicarbonsäure-
anhydrid (64) /141-143/

Man erwärmt ein Gemisch von 32 g (0,25 mol) Naphthalin und 98 g (1 mol) Maleinsäureanhydrid 4 Tage lang auf 75°C. Der größte Teil des überschüss. Maleinsäureanhydrids wird durch Umkristallisieren aus Aceton entfernt. Das zurückbleibende Reaktionsgemisch wird mit Benzol/Cyclohexan 1:1 chromatographiert. Als erste Fraktion wird Naphthalin eluiert. Dann das Diels-Alder-Addukt als exo/endo-Isomerengemisch vom Schmp. 138°C.

Nochmalige Chromatographie mit einer längeren Säule führt zu einer Auftrennung des Isomerengemischs in die exo-Verbindung 64a vom Schmp. 147-148°C und die endo-Verbindung 64b vom Schmp. 158°C.

exo-Verb. 64a: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 3,52 (t, 2H, subst. Brücke), 4,45 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 6,74 (m, 2H, =C-H), 7,26 (m, 4H, Ar-H).

endo-Verb. 64b: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 3,35 (t, 2H, subst. Brücke), 4,52 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 6,68 m, 2H, =C-H), 7,29 (m, 4H, Ar-H).

exo-1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a,9,10-tetrahydro-9,10-ethano-
anthracen-11,12-dicarbonsäureanhydrid (65)

Bei Zugabe von 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I zu einer Lösung von 2,26 g (10 mmol) exo/endo-Addukt 64 in 100 ml trockenem Methylenchlorid tritt schwache Gasentwicklung ein.

Nach drei Tagen ist die Tetrazinfarbe verschwunden.

Chromatographie mit Methylenchlorid/Ethylacetat 4:1 ergibt als erste Fraktion das reine endo-Ausgangsprodukt 64b (die endo-Stellung des Anhydridrings bezieht sich auf die Doppelbindung) vom Schmp. 158°C und als nächste Fraktion das exo-Dihydropyridazin-Addukt 65 (um keine Verwirrung zu stiften, bezieht sich hier das Präfix auf die Stellung des Anhydridrings zum Dihydropyridazinring).

Ausb. 1,6 g (40,4 %, bezogen auf das Isomerengemisch) farbl. Kristalle (aus Acetonitril) vom Schmp. 253°C (Zers.).

b. Zu 1,13 g (5 mmol) exo-Addukt 64a in 50 ml absol. Methylenchlorid gibt man 0,99 g (5 mmol) Tetrazin I. Nach einem Tag hat sich die Lösung entfärbt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 1,7 g (85,8 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 253°C (Zers.).

IR-Spektrum (KBr): 3400 s (N-H), 1860 m und 1775 s (C=O, Säureanhydrid), 1725 s und 1710 s (C=O, Ester).

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 2,89 (d, 1H, Methinproton), 3,65 (t, 2H, H-C-CO), 3,86 und 4,06 (s, 6H, OCH_3), 5,31 und 5,53 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 7,38 (m, 4H, Ar-H), 8,72 (bs, 1H, NH).

MS: 396 (M^+)

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_7$ (396,355)

Ber. C 60,60 H 4,07 N 7,06

Gef. C 60,34 H 4,03 N 6,77

endo-1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,4a,9,10-tetrahydro-9,10-ethano-anthracen-11,12-dicarbonsäureanhydrid (66)

Eine Lösung von 1,13 g (5 mmol) endo-Addukt 64b und 0,99 g (5 mmol) Tetrazin I in 100 ml absol. Dioxan wird einen Tag zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält farbl. Kristalle vom Schmp. 240°C (Zers.).

Ausb. 1,5 g (75,7 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,84 (d, 1H, Methinproton), 3,52 (t, 2H, H-C-CO), 3,82 und 4,02 (s, 6H, OCH₃), 5,32 und 5,57 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 7,38 (m, 4H, Ar-H), 8,78 (bs, 1H, NH).

MS: 396 (M⁺)

C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₇ (396,355)	Ber. C 60,60 H 4,07 N 7,06
	Gef. C 60,43 H 4,01 N 6,89

4-Methylphenylthionkohlsäurechlorid (67)

21,6 g (0,2 mol) p-Kresol werden in 100 ml 2N NaOH gelöst. Hierzu tropft man unter Rühren eine Lösung von Thiophosgen in Chloroform und läßt noch eine Std. rühren. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Ausb. 21 g (56,3 %) gelbes Öl, Sdp. 130°C/20 Torr.

IR-Spektrum (Film): 1253 ss (C-O-C), 1020 ss (C=S).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,38 (s, 3H, CH₃), 7,22 (m, 4H, Ar-H).

Thionkohlsäure O-(4-methylphenyl) O-(1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-yl)ester (68)

2,6 g (15 mmol) 1,4-Dihydro-9-hydroxy-1,4-ethanonaphthalin (42) und 2,82 g (15 mmol) 4-Methylphenylthionkohlsäurechlorid (67) werden in 50 ml trockenem Benzol gelöst. Hierzu gibt man unter Rühren 1,5 g Pyridin. Nach einiger Zeit scheidet sich das Pyridinhydrochlorid ab. Es wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Salz abfiltriert und das Filtrat mit 2N H_2SO_4 und mit Wasser gewaschen. Um noch vorhandenes Ausgangsmaterial abzutrennen wird mit Benzol/Ethylacetat 5:1 chromatographiert. Ausb. 3,8 g (78,2 %).

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 1,2 - 2,3 (m, 2H, CH_2), 2,35 (s, 3H, CH_3), 4,0 und 4,49 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 5,51 (m, 1H, H-C-O), 6,75 (m, 2H, =C-H), 7,26 (m, 8H, Ar-H).

MS: 322 (M^+), 155 ($M^+ - O-\overset{\overset{||}{S}}{C}-O-C_6H_4-CH_3$).

$C_{20}H_{18}O_2S$ (322,426)

Ber. C 74,50 H 5,62

Gef. C 74,23 H 5,38

Thionkohlsäure O-(4-methylphenyl) O-[1,4-bis(methoxycarbonyl)-2,4a,9,10-tetrahydro-9,10-ethano-2,3-diazaanthracen-11-yl]-ester (69)

3,22 g (10 mmol) Alken 68 werden in 100 ml absol. Methylenchlorid gelöst und mit 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I versetzt. Nach dem Abklingen der zunächst heftigen Stickstoffentwicklung wird noch ein Tag bis zum vollständigen Verschwinden der Tetrazinfarbe gekocht.

Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der orange Rückstand mit Benzol/Ethylacetat 5:1 chromatographiert. Das erhaltene Öl wird mit Ether versetzt. Im Kühlschrank bilden sich Kristalle vom Schmp. 166-170°C (Zers.). Ausb. 3,9 g (79,3 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,0 und 2,76 (m, 2H, CH₂), 2,4 (s, 3H, CH₃), 3,44 (d, 1H, Methinproton), 3,84 und 3,99 (s, 6H, OCH₃), 5,11 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 5,53 (m, 1H, H-C-O), 7,3 (m, 8H, Ar-H), 8,57 (bs, 1H, NH).

MS: 492 (M⁺)

C₂₆H₂₄N₂O₆S (492,550)

Thionkohlsäure O-(4-methylphenyl) O-[1,4-bis(methoxycarbonyl)-9,10-dihydro-9,10-ethano-2,3-diazaanthracen-11-yl] ester (70)

Eine Lösung von 3,6 g (7,3 mmol) Dihydropyridazin 69 in 100 ml absol. Benzol wird eine halbe Std. lang unter Durchleiten von Stickstoff gerückflußt. Dann gibt man 1,8 g (8 mmol) DDQ hinzu und erhitzt weitere 3 Stdn. Das ausgeschiedene DDQH₂ wird abfiltriert und das eingeeengte Filtrat mit Benzol/Ethylacetat 5:1 chromatographiert. Das schlecht kristallisierende Öl bildet aus Ether/Hexan 1:1 eine amorphe Substanz vom Schmp.

170-172°C; Zersetzungspunkt 180°C.

Ausb. 2,3 g (64,3 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1.85 und 2,57 (m, 2H, CH₂), 2,35 (s, 3H, CH₃), 4,17 (s, 6H, OCH₃), 5,5 (m, 1H, Brückenkopfproton), 5,6 (m, 1H, H-C-O), 5,92 (d, 1H, Brückenkopfproton), 7,05 (m, 4H, Ar-H), 7,37 (m, 4H, Ar-H).

MS: 490 (M^+)

$C_{26}H_{22}N_2O_6S$ (490,534)

Ber. C 63,66 H 4,52 N 5,71

Gef. C 63,47 H 4,20 N 5,60

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-9,10-dihydro-9,10-etheno-2,3-diaza-
anthracen (63)

2,1 g (4,3 mmol) Thionkohlen säureester 70 werden in einer mit der Wasserstrahlvakuumpumpe evakuierten Apparatur bei einer Ölbadtemp. von $180^{\circ}C$ während 20 Minuten pyrolysiert.

Der Pyrolyserückstand wird mit Benzol/Ethylacetat 3:1 chromatographiert. Zuerst wird Ausgangsverbindung isoliert, dann wird als zweite Fraktion Alken 63 eluiert, das aus Ether in gelben Kristallen vom Schmp. $163^{\circ}C$ ausfällt. Ausb. 0,5 g (34,7 %).

IR-Spektrum (KBr): 1725 ss (C=O).

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 4,14 (s, 6H, OCH_3), 6,39 (q, 2H, Brückenkopfprot.), 7,09 (m, 2H, =C-H), 7,26 (mc, AA'BB', 4H, Ar-H).

MS: 322 (M^+)

$C_{18}H_{14}N_2O_4$ (322,320)

Ber. C 67,07 H 4,37 N 8,69

Gef. C 66,58 H 3,94 N 8,48

1,4-Bis(methoxycarbonyl)-2,3-diazaanthracen (71) und
2,4a,9,10-Tetrahydro-1,4,5,8-tetrakis(methoxycarbonyl)-
9,10 [1',2']-benzeno-2,3,6,7-tetraazaanthracen (72)

0,5 g (1,5 mmol) Alken 63 werden in 50 ml absol. Methylenchlorid gelöst und mit 0,3 g (1,5 mmol) Tetrazin I versetzt.

Da nur schwache Stickstoffentwicklung zu beobachten ist, wird einen Tag zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in Methanol gelöst. Es bilden sich ockerfarbene Kristalle vom Schmp. 212°C (Zers.).

Diese Verbindung erweist sich als das Diazaanthracen 71, ein Retro-Diels-Alder-Produkt des erwarteten Dihydropyridazins 72.
Ausb. 0,15 g (34,1 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 4,28 (s, 6H, OCH₃), 8,1 (mc, AA'BB', 4H, Ar-H), 9,4 (s, 2H, aromat. Prot. an C-9 und C-10).

MS: 296 (M⁺)

C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ (296,282)	Ber. C 64,86 H 4,08 N 9,45
	Gef. C 64,44 H 3,65 N 9,14

Das Filtrat enthält aufgrund des NMR-Spektrums neben dem erwarteten bicyclischen Addukt 72 noch 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-pyridazin, das zweite Retro-Diels-Alder-Produkt. Um einen möglichen Zerfall des Dihydropyridazin-Addukts 72 bei der Säulenchromatographie zu vermeiden, soll das Nebenprodukt erst im nächsten Schritt entfernt werden.

Addukt 72:

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,82 (d, 1H, Methinproton, J = 2 Hz),

3,86 und 4,12 (s, 6H, OCH₃), 4,19 (s, 6H, OCH₃), 6,63 (d, 1H, Brückenkopfproton, J = 2 Hz), 7,44 (s, 1H, Brückenkopfproton), 7,2 - 7,8 (m, 4H, Ar-H), 8,78 (bs, 1H, NH).

MS: 492 (M⁺)

C₂₄H₂₀N₄O₈ (492,444)

9,10-Dihydro-1,4,5,8-tetrakis(methoxycarbonyl)-9,10[1',2']-benzeno-2,3,6,7-tetraazaanthracen (73)

Man löst 0,45 g (0,91 mmol) Dihydropyridazin 72 in 50 ml absol. Benzol und leitet eine halbe Std. Stickstoff durch die Lösung. Dann gibt man 0,3 g (1,3 mmol) DDQ hinzu, rührt eine Std. und erhitzt noch eine weitere Std. auf 80°C.

Das ausgeschiedene DDQH₂ wird abfiltriert und das eingeeengte Filtrat mit Benzol/Ethylacetat 2:1 chromatographiert.

Zunächst wird 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazin, ein Nebenprodukt aus der vorhergehenden Reaktion, eluiert.

Mit Benzol/Ethylacetat 1:1 erhält man das Tetraazatriptycen 73 als cremefarbene Kristalle vom Schmp. 238°C (Zers.).

Ausb. 0,3 g (67,4 %).

IR-Spektrum (KBr): 1740 und 1725 ss (C=O), 1250 ss (C-O).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 4,3 (s, 12H, OCH₃), 7,6 (mc, AA'BB', 4H, Ar-H), 8,0 (s, 2H, Brückenkopfprot.).

MS: 490 (M⁺)

C₂₄H₁₈N₄O₈ (490,428)

Ber. C 58,77 H 3,70 N 11,42

Gef. C 58,79 H 3,60 N 11,54

Reaktion von Barrelen mit Tetrazin I

Man löst 0,2 g (2 mmol) Barrelen (74) /149/ in 50 ml trockenem Methylenchlorid und gibt 0,4 g (2 mmol) Tetrazin I hinzu.

Nach Beendigung der heftigen Stickstoffentwicklung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Es werden 0,25 g 3,6-Bis(methoxycarbonyl)pyridazin isoliert.

1,3,3,4,5,6-Hexachlor-2-oxobicyclo[2.2.2]oct-5-en-7-carbonsäure (76a)

45 g (0,15 mol) 2,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexa-3,5-dienon (75) (hergestellt nach L. Denivelle und R. Fort /150/ aus Penta-chlorphenol und tert. Butylhypochlorit) werden in 200 ml Benzol gelöst und zum Sieden erhitzt. Zu dieser Lösung tropft man 16 g (0,22 mol) Acrylsäure und erhitzt noch 3 Stdn.

Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Carbonsäure 76a abfiltriert und mit Benzol und Petrolether gewaschen.

Ausb. 43 g (77 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 230°C (Lit. /158/ 232-234°C).

IR-Spektrum (KBr): 3200 - 2500 ss (O-H der Carbonsäure), 1770 s (C=O, Keton), 1715 ss (C=O der Carbonsäure), 1590 s (C=C).

¹H-NMR (CD₃CN): 2,67 (q, 1H, CH₂, J = 12 und 5 Hz), 3,28 (q, 1H, CH₂, J = 12 und 10 Hz), 3,5 (q, 1H, H-C-COOH, J = 10 und 5 Hz), 7,67 (bs, 1H, COOH).

1,3,3,4,5,6-Hexachlor-2-oxobicyclo[2.2.2]oct-5-en-7-carbon-
säurechlorid (76b)

42 g (0,112 mol) Carbonsäure 76a werden mit 25 ml Thionylchlorid versetzt und im Ölbad auf 110°C erhitzt. Nach einer Std. wird der Kolbeninhalt flüssig. Man erhitzt noch 2 Stdn. und destilliert das überschüss. Thionylchlorid ab. Das zurückbleibende Öl wird nach Anreiben mit einem Glasstab fest. Durch Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff erhält man farbl. Kristalle vom Schmp. 99-100°C. Ausb. 40 g (90,8 %).

IR-Spektrum (KBr): 1780 s (C=O, Säurechlorid), 1770 s (C=O, Keton), 1590 s (C=C).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,7 (q, 1H, CH₂, J = 14 und 6 Hz), 3,45 (q, 1H, CH₂, J = 14 und 10 Hz), 3,93 (q, 1H, H-C-COCl, J = 10 und 6 Hz).

MS: 388 (M⁺ für ³⁵Cl).

C₉H₃Cl₇O₂ (391,292)

Ber. C 27,63 H 0,77

Gef. C 27,90 H 0,68

1,3,3,4,5,6-Hexachlor-2-oxobicyclo[2.2.2]oct-5-en-7-yl-
isocyanat (76d)

39,1 g (0,1 mol) Säurechlorid 76b werden in 200 ml Benzol und 50 ml Ether gelöst und auf -5°C gekühlt. Hierzu gibt man langsam unter Rühren 20 g Natriumazid in 50 ml Wasser. Nach 2 Stdn. wird die wässr. Schicht abgetrennt und die benzolische Lösung des Azids 76c bei 0°C mit Calciumchlorid getrocknet.

Anschließend wird die benzolische Lösung 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das zurückbleibende Öl in wenig Ether gelöst. Im Gefrierschrank bilden sich farbl. Kristalle des Isocyanats 76d vom Schmp. 95-98°C. Ausb. 31 g (83,8 %).

IR-Spektrum (KBr): 2290 und 2260 s (-N=C=O), 1770 s (C=O), 1590 (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3): 2,43 (q, 1H, CH_2 , $J = 15$ und 4 Hz), 3,4 (q, 1H, CH_2 , $J = 15$ und 9 Hz), 4,43 (q, 1H, H-C-N=C=O , $J = 9$ und 4 Hz).

MS: 367 (M^+ für ^{35}Cl).

$\text{C}_9\text{H}_3\text{Cl}_6\text{NO}_2$ (369,846)	Ber. C 29,23 H 0,81 N 3,78
	Gef. C 29,35 H 0,73 N 3,51

N-(1,3,3,4,5,6-Hexachlor-2-oxobicyclo[2.2.2]oct-5-en-7-yl)-carbaminsäuremethylester (76e)

Man gibt zu einer Lösung von 30 g (81 mmol) Isocyanat 76d in 50 ml absol. Benzol 150 ml absol. Methanol und erhitzt 8 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus Methanol erhält man farbl. Kristalle vom Schmp. 196°C. Ausb. 29 g (89 %).

IR-Spektrum (KBr): 3400 und 3280 ss (N-H), 1770 s (C=O , Keton), 1700 und 1540 ss (-CO-NH-).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_3CN): 2,38 (q, 1H, CH_2 , $J = 15$ und 5 Hz), 3,47 (q, 1H, CH_2 , $J = 15$ und 10 Hz), 3,7 (s, 3H, OCH_3), 4,61 (m, 1H, H-C-N), 6,18 (d, 1H, NH).

5,6-Dichlor-7-methylaminobicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-ol (79)

Man gibt zu 400 ml absol. THF 20 g (0,53 mol) Lithiumaluminiumhydrid. Hierzu tropft man eine Lösung von 14 g (35 mmol) Urethan 76e in 100 ml absol. THF so schnell zu, daß das Sieden anhält. Man erhitzt 3 Tage unter Rühren. Es wird vorsichtig mit Wasser zersetzt, alkalisch gemacht und ausgeethert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein Öl. Ausb. 3,5 g (45 %).

MS: 221 (M^+ für ^{35}Cl).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}$ (222,115)

1,3,3,5-Tetrachlor-2-oxobicyclo[2.2.2]oct-5-en-7-carbonsäure (80a)

Zu einer Lösung von 98,7 g (0,5 mol) 2,4,6-Trichlorphenol und 36 g (0,5 mol) Acrylsäure in 300 ml Ether tropft man innerhalb einer Std. 54 g (0,5 mol) tert. Butylhypochlorit.

Man rührt noch drei Tage und filtriert die ausgefallene Carbonsäure 80a ab. Ausb. 105 g (69,1 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 189°C (Lit. /159,160/ $189\text{--}191^\circ\text{C}$).

^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN): 2,2 (oct, 1H, CH_2), 3,0 (oct, 1H, CH_2), 3,34 (q, 1H, H-C-COOH), 3,86 (q, 1H, Brückenkopfprot.), 6,35 (d, 1H, $=\text{C-H}$), 7,5 (bs, 1H, COOH).

1,3,3,5-Tetrachlor-2-oxobicyclo[2.2.2]oct-5-en-7-carbon-
säurechlorid (80b)

97 g (0,32 mol) Carbonsäure 80a werden mit 60 ml Thionylchlorid versetzt und auf 110°C (Ölbad) erhitzt. Nach einiger Zeit geht die Säure in Lösung. Man erhitzt noch 2 Stdn. und destilliert das überschüss. Thionylchlorid ab. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach einigen Tagen. Man kristallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff um und erhält farbl. Kristalle vom Schmp. 48°C. Ausb. 99 g (96 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,33 (oct, 1H, CH₂), 3,16 (oct, 1H, CH₂), 3,82 (q, 1H, H-C-COCl), 3,82 (q, 1H, Brückenkopf), 6,33 (d, 1H, =C-H).

MS: 320 (M⁺ für ³⁵Cl).

C₉H₅Cl₅O₂ (322,402)

Ber. C 33,53 H 1,56

Gef. C 34,21 H 1,33

1,3,3,5-Tetrachlor-2-oxobicyclo[2.2.2]oct-5-en-7-yl-
isocyanat (80d)

96,7 g (0,3 mol) Säurechlorid 80b werden in 400 ml Benzol und 100 ml Ether gelöst und bei -5°C langsam unter starkem Rühren mit einer Lösung von 58,5 g (0,9 mol) Natriumazid in 150 ml Wasser versetzt. Man rührt noch 2 Stdn. bei 0°C und trocknet die abgetrennte organische Phase mit Calciumchlorid bei 0°C.

Die Lösung des Azids 80c wird nun 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei starke Gasentwicklung zu beobachten ist.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein Öl, das nach kurzer Zeit kristallisiert. Das Isocyanat 80d bildet farbl. Kristalle (aus absol. Ether) vom Schmp. 84°C.

Ausb. 73 g (80,8 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 2,02 (oct, 1H, CH₂), 3,11 (oct, 1H, CH₂), 3,62 (q, 1H, Brückenkopfproton), 4,28 (m, 1H, H-C-N), 6,19 (d, 1H, =C-H).

MS: 299 (M⁺ für ³⁵Cl), 264 (M⁺ - Cl), 256 (M⁺ - HNCO).

C ₉ H ₅ Cl ₄ NO ₂ (300,956)	Ber. C 35,92 H 1,67 N 4,65
	Gef. C 35,24 H 1,40 N 4,25

N-(1,3,3,5-Tetrachlor-2-oxobicyclo[2.2.2]oct-5-en-7-yl)-carbaminsäuremethylester (80e)

60,2 g (0,2 mol) Isocyanat 80d werden in 100 ml absol. Benzol gelöst und mit 100 ml absol. Methanol versetzt. Es bildet sich sofort ein Niederschlag. Man erhitzt noch drei Stdn. unter Rückfluß und filtriert ab.

Ausb. 64 g (96 %) farbl. Kristalle vom Schmp. 206-207°C (Zers.).

¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN): 1,97 (oct, 1H, CH₂), 3,11 (oct, 1H, CH₂), 3,7 (s, 3H, OCH₃), 3,78 (q, 1H, Brückenkopfproton), 4,45 (m, 1H, H-C-N), 6,05 (bs, 1H, NH), 6,27 (d, 1H, =C-H).

MS: 331 (M⁺ für ³⁵Cl), 296 (M⁺ - Cl), 260 (M⁺ - Cl - HCl), 257 (M⁺ - HN-COOCH₃).

C ₁₀ H ₉ Cl ₄ NO ₃ (332,998)	Ber. C 36,07 H 2,72 N 4,20
	Gef. C 35,90 H 2,42 N 4,06

7-Methylamino-1,3,5-trichlorbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-ol

Man gibt zu 700 ml absol. THF 38 g (1 mol) Lithiumaluminiumhydrid. Hierzu tropft man eine Lösung von 33,3 g (0,1 mol) Urethan 80e in 200 ml absol. THF. Es wird 3 Tage unter Rückfluß erhitzt und anschließend wie üblich aufgearbeitet.

Ausb. 10,8 g (42,1 %) farbl. Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 168-170°C.

IR-Spektrum (KBr): 3300 s (N-H), 3200 - 2700 s (O-H), 1620 m (C=C).

MS: 255 (M^+ für ^{35}Cl).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}$ (256,560)	Ber. C 42,13 H 4,71 N 5,45
	Gef. C 41,83 H 4,36 N 5,20

Dimeres 2,6,6-Trichlorcyclohexa-2,4-dienon (82)

16,3 g (0,1 mol) 2,6-Dichlorphenol und 7,2 g (0,1 mol) Acrylsäure werden in 100 ml Ether gelöst. Hierzu tropft man unter Rühren 10,8 g (0,1 mol) tert. Butylhypochlorit. Nach drei Wochen wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Ether/Petrolether 1:1 umkristallisiert.

Ausb. 10,5 g (53,6 %).

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 3,74 (q, 1H, Allylprot. d. Brücke), 4,3 (m, 2H, Brückenkopf- u. Brückenprot.), 6,34 (m, 2H, =C-H), 7,14 (d, 1H, =C-H).

MS: 392 (M^+ für ^{35}Cl), 196 (base peak, monomeres Dienon).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_2$ (394,896)	Ber. C 36,50 H 1,53
	Gef. C 36,60 H 1,27

5-Trimethylsilyloxybicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-on (84)

Zu einer auf -78°C (Aceton/Trockeneis) gekühlten Lösung von 13 g (95,6 mmol) Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,5-dion (83) /149, 151/ in 500 ml absol. Ether tropft man eine Lösung von 17,5 g (95,6 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 500 ml absol. Ether. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Man läßt noch eine Std. rühren und tropft dann 11 g (0,1 mol) Chlortrimethylsilan zu. Man läßt auf Raumtemp. kommen, filtriert vom ausgeschiedenen Natriumchlorid ab, destilliert das Lösungsmittel und bei 40 Torr das bei der Reaktion gebildete Hexamethyldisilazan ab und destilliert den Silylenolether 84 im Vakuum. Ausb. 14,6 g (73,7 %) farbl. Öl, Sdp. $68^{\circ}\text{C}/0,05$ Torr (Lit. /146/ $119^{\circ}\text{C}/17$ Torr)

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3): 0,2 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2,0 (q, 2H, CH_2), 3,49 und 3,82 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 5,22 (q, 1H, =C-H), 6,63 (m, 2H, =C-H).

8-Hydroxybicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on (85)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 10,4 g (50 mmol) Silylenolether 84 in 200 ml absol. Ether tropft man in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren eine Lösung von 1,1 g (50 mmol) Lithiumborhydrid in 200 ml absol. Ether. Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt noch sieben Stdn. Unter Eiskühlung wird mit 10proz. Schwefelsäure zersetzt. Die Etherphase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung dreimal gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Ausb. 5,5 g (79,7 %) farbl. Kristalle (aus Ether/Petrolether 1:1) vom Schmp. 150°C (Lit. /146/ 150-155°C).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,64 (m, 2H, CH₂), 2,04 (d, 2H, CH₂-CO), 2,27 (bs, 1H, OH, mit D₂O austauschbar), 3,15 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 4,28 (m, 1H, H-C-OH), 6,56 (m, 2H, =C-H).

Thionkohlenensäure O-(4-methylphenyl) O-(8-oxobicyclo[2.2.2]-oct-5-en-2-yl)ester (86)

Zu einer Lösung von 5,5 g (40 mmol) Alkohol 85 in 100 ml absol. Dioxan gibt man 10 ml trockenes Pyridin und tropft eine Lösung von 7,5 g (40 mmol) 4-Methylphenylthionkohlenensäurechlorid 67 in 50 ml absol. Dioxan zu. Es wird noch 8 Stdn. gerührt, das Pyridiniumchlorid abfiltriert, Benzol zugegeben und die organische Phase mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein oranges Öl. Ausb. 10,8 g (93,7 %).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,87 (m, 2H, CH₂), 2,11 (d, 2H, CH₂-CO), 2,38 (s, 3H, CH₃), 3,20 und 3,48 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 5,73 (m, 1H, H-C-O), 6,45 (m, 2H, =C-H), 7,17 (m, 4H, Ar-H).

MS: 288 (M⁺)

C₁₆H₁₆O₃S (288,365)

Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-on (87)

5,76 g (20 mmol) Thionkohlenensäureester 86 werden in einer mit der Wasserstrahlvakuumpumpe evakuierten Apparatur bei einer

Ölbadtemp. von 180°C während 30 Min. pyrolysiert.

Die in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle kondensierten Pyrolyseprodukte werden zwischen Methylenchlorid und 1N Natronlauge verteilt. Die organische Schicht wird mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbl. Öl. Ausb. 1,9 g (79,2 %).

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{)}$: 1,8 (d, 2H, CH_2), 4,0 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 6,57 (m, 4H, $=\text{C-H}$).

Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-ol (77)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1,8 g (15 mmol) Keton 87 in 50 ml absol. Ether tropft man in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren eine Lösung von 0,33 g (15 mmol) Lithiumborhydrid in 50 ml absol. Ether.

Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt noch 10 Stdn. Es wird mit 10proz. Schwefelsäure zersetzt, die Etherphase mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Ausb. 1,5 g (82 %).

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{)}$: 0,94 und 1,88 (oct, 2H, CH_2), 2,5 (bs, 1H, OH, mit D_2O austauschbar), 3,42 - 4,08 (m, 3H, H-C-O und Brückenkopfprot.), 6,32 (m, 4H, $=\text{C-H}$).

MS: 122 (M^+)

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122,167)

Thionkohlsäure O-(4-methylphenyl) O-(bicyclo[2.2.2]oct-5,7-dien-2-yl)ester (88)

1,4 g (11,5 mmol) Alkohol 77 und 2,15 g (11,5 mmol) 4-Methylphenylthionkohlsäurechlorid (67) werden in 100 ml absol. Benzol gelöst. Bei Zugabe von 15 ml trockenem Pyridin fällt das Pyridinhydrochlorid aus. Es wird noch 2 Stdn. gerührt und vom ausgefallenen Salz abfiltriert. Die organische Phase wird zur Entfernung von überschüss. Pyridin mit 10proz. Schwefelsäure extrahiert, anschließend dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein gelbbraunes Öl.

Ausb. 2,6 g (83,1 %).

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{): 1,33 und 2,13 (oct, 2H, CH}_2\text{), 2,30 (s, 3H, CH}_3\text{), 3,68 und 4,17 (m, 2H, Brückenkopfprot.), 5,39 (m, 1H, H-C-O), 6,53 (m, 4H, =C-H), 7,23 (m, 4H, Ar-H).$

MS: 272 (M^+), 105 ($\text{M}^+ - \text{O-CS-O-C}_4\text{H}_4\text{-CH}_3$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (272,366)

Thionkohlsäure O-(4-methylphenyl) O-[9,10-dihydro-1,4,5,8-tetrakis(methoxycarbonyl)-9,10-ethano-2,3,6,7-tetraazaanthracen-11-yl]ester (89)

Eine Lösung von 1,36 g (5 mmol) Dien 88 in 100 ml absol. Methylchlorid wird mit 1,98 g (10 mmol) Tetrazin I versetzt. Nach Beendigung der starken Stickstoffentwicklung und der Entfärbung der Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Bis(dihydropyridazin)-Addukt in 100 ml absol. Benzol gelöst.

Man leitet eine halbe Std. Stickstoff durch die Lösung, gibt 2,5 g (11 mmol) DDQ hinzu und erhitzt zum Sieden. Nach zwei Stdn. wird das ausgeschiedene DDQH₂ abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird aus Methanol umgelöst. Man erhält gelbe Kristalle vom Schmp. 180°C (Zers.).
Ausb. 1,9 g (62,5 %).

IR-Spektrum (KBr): 1740 und 1725 ss (C=O).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 1,7 - 2,2 (m, 2H, CH₂), 2,4 (s, 3H, CH₃), 4,22 (s, 12H, OCH₃), 5,83 (m, 1H, H-C-O), 6,72 (t, 1H, Brückenkopf), 7,14 (m, 4H, Ar-H), 7,23 (d, 1H, Brückenkopf).

MS: 608 (M⁺)

C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₁₀ S (608,582)	Ber. C 55,26 H 3,97 N 9,20
	Gef. C 54,87 H 3,72 N 8,85

9,10-Dihydro-1,4,5,8-tetrakis(methoxycarbonyl)-9,10-etheno-
2,3,6,7-tetraazaanthracen (90)

Eine Lösung von Thionkohlen säureester 90 in CDCl₃ wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 180°C erhitzt.

Obwohl die Lösung bald schwarz wird, kann die Bildung von Alken 90 beobachtet werden.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): 4,22 (s, 12H, OCH₃), 7,19 (m, 2H, =C-H), 7,6 (q, 2H, Brückenkopfprotonen).

Literatur

- /1/ O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 460 (1928) 98
- /2/ A. Wassermann, Diels-Alder-Reactions, Elsevier, Amsterdam 1965
H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, Thieme-Verlag, Stuttgart 1972
- /3/ J. Sauer, Angew. Chem. 78 (1966) 233
J. Sauer, Angew. Chem. 79 (1967) 76
J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. 92 (1980) 773
- /4/ R.B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbital-symmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1972
- /5/ D. Seebach, Fortschr. Chem. Forsch. 11 (1969) 177
- /6/ R. Sustmann und R. Schubert, Tetrahedron Lett. 1972 2739
- /7/ G. Briegleb, Angew. Chem. 76 (1964) 326
- /8/ K. Fukui, Fortschr. Chem. Forsch. 15 (1970) 1
- /9/ W.C. Herndon, Chem. Rev. 72 (1972) 157
- /10/ K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan 39 (1966) 498
- /11/ K. Fukui, Angew. Chem. 94 (1982) 852
- /12/ K. Fukui, Acc. Chem. Res. 4 (1971) 57
- /13/ K. Fukui in Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, Academic Press, New York 1964, S. 513
- /14/ K.N. Houk, Acc. Chem. Res. 8 (1975) 361
- /15/ K.N. Houk, Fortschr. Chem. Forsch. 79 (1979) 1
- /16/ N.D. Epiotis, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 1924
- /17/ R.F. Hudson, Angew. Chem. 85 (1973) 63
- /18/ R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971 2717
- /19/ R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971 2721

- /20/ R. Sustmann und H. Trill, Angew. Chem. 84 (1972) 887
- /21/ R. Sustmann und R. Schubert, Angew. Chem. 84 (1972) 888
- /22/ J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. 97 (1964) 3183
- /23/ Y.D. Samuilov, A.I. Konovalov und L.F. Uryadova, J. Org. Chem. USSR 10 (1974) 1945
- /24/ Y.D. Samuilov, A.I. Konovalov, L.F. Uryadova und B.N. Solomonov, J. Org. Chem. USSR 11 (1975) 1931
- /25/ V.D. Kiselev, A.I. Konovalov, E.A. Veisman und A.N. Ustyugov, J. Org. Chem. USSR 14 (1978) 118
- /26/ A.I. Konovalov und B.N. Solomonov, J. Org. Chem. USSR 11 (1975) 2178
- /27/ R.B. Woodward und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 4388
- /28/ I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley, New York 1976
- /29/ K.N. Houk, Tetrahedron Lett. 1970 2621
- /30/ A.I. Konovalov, B.N. Solomonov und O.Y. Chertov, J. Org. Chem. USSR 11 (1975) 113
- /31/ A.I. Konovalov, Y.D. Samuilov, L.F. Uryadova und E.A. Berdnikov, J. Org. Chem. USSR 12 (1976) 636
- /32/ A.I. Konovalov, B.N. Solomonov und O.Y. Chertov, J. Org. Chem. USSR 11 (1975) 103
- /33/ A.I. Konovalov, Y.D. Samuilov, L.F. Slepova und V.A. Breus, J. Org. Chem. USSR 2 (1973) 2539
- /34/ A.I. Konovalov, L.F. Uryadova und Y.D. Samuilov, J. Org. Chem. USSR 12 (1976) 2519

- /35/ M. Yasuda, K. Harano und K. Kanematsu, J. Org. Chem. 45
(1980) 659
- /36/ W.E. Bachmann und N.C. Deno, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949)
3062
- /37/ J. Sauer und H. Wiest, Angew. Chem. 74 (1962) 353
- /38/ D.E. Stepanov, A.V. Kalabina, V.V. Brisyuk und R.N. Pres-
nova, Izv. Vuzov, Khim. Khim. Tekhnol. 11 (1968) 293
CA 69 (1968) 85843z
- /39/ N.N. Podgornova, E.S. Lipina und V.V. Perekalin, J. Org.
Chem. USSR 10 (1974) 1993
- /40/ N.N. Podgornova, E.S. Lipina, V.V. Perekalin und T.Y.
Paperne, J. Org. Chem. USSR 12 (1976) 22
- /41/ G. Desimoni und G. Tacconi, Chem. Rev. 75 (1975) 651
- /42/ M. Mizuta und Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi 66 (1963)
1442, CA 60 (1964) 11880g
- /43/ G. Desimoni, A. Gamba, M. Monticelli, M. Nicola und
G. Tacconi, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 2947
- /44/ V.V. Plemenkov, V.A. Tikhonov und V.V. Klochkov, J. Org.
Chem. USSR 14 (1978) 1132
- /45/ D. Bryce-Smith und A. Gilbert, J. Chem. Soc., Chem.
Commun. 1968 1701
- /46/ E.E. Nunn, W.S. Wilson und R.N. Warrenner, Tetrahedron
Lett. 1972 175
- /47/ R.A. Carbony und R.V. Lindsey, Jr., J. Am. Chem. Soc. 81
(1959) 4342
- /48/ A. Pinner, Chem. Ber. 26 (1893) 2126
- /49/ T. Curtius und J. Lang, J. Prakt. Chem. 38 (1888) 531

- /50/ R.A. Carbony und R.V. Lindsey, Jr., J. Am. Chem. Soc. 80
(1958) 5793
- /51/ M. Avram, I.G. Dinulescu, E.M. und C.D. Nenitzescu,
Chem. Ber. 95 (1962) 2248
- /52/ J. Sauer und D. Lang, Angew. Chem. 76 (1964) 603
- /53/ J. Sauer und G. Heinrichs, Tetrahedron Lett. 1966 4979
- /54/ J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, Chem. Ber. 98
(1965) 1435
- /55/ P. Roffey und J.P. Verge, J. Heterocycl. Chem. 6 (1969)
497
- /56/ L.A. Paquette, R.E. Moerck, B. Harirchian und P.D. Magnus,
J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 1597
- /57/ W. Dittmar, J. Sauer und A. Steigel, Tetrahedron Lett.
1969 5175
- /58/ B. Burg, W. Dittmar, H. Reim, A. Steigel und J. Sauer,
Tetrahedron Lett. 1975 2897
- /59/ H. Neunhoeffter und H.W. Frühauf, Liebigs Ann. Chem. 758
(1972) 120
- /60/ A. Steigel und J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1970 3357
- /61/ H. Reim, A. Steigel und J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1975
2901
- /62/ H. Neunhoeffter und H.W. Frühauf, Liebigs Ann. Chem. 758
(1972) 125
- /63/ H.P. Figeys und A. Mathy, Tetrahedron Lett. 1981 1393
- /64/ H. Neunhoeffter und G. Werner, Liebigs Ann. Chem. 1973
1955
- /65/ H. Neunhoeffter und G. Werner, Liebigs Ann. Chem. 1973
437

- /66/ G. Heinrichs, H. Krapf, B. Schröder, A. Steigel,
T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1970 1617
- /67/ A. Steigel, J. Sauer, D.A. Kleier und G. Binsch,
J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 2770
- /68/ M.A. Battiste und T.J. Barton, Tetrahedron Lett. 1967
1227
- /69/ H.P. Figeys, D. Lloyd und R.K. Mackie, Bull. Soc. Chim.
Belg. 88 (1979) 905; CA 92 (1980) 215370f
- /70/ G. Maier, Chem. Ber. 98 (1965) 2446
- /71/ G. Maier und U. Heep, Chem. Ber. 101 (1968) 1371
- /72/ H. Kolbinger, G. Reissenweber und J. Sauer, Tetrahedron
Lett. 1976 4321
- /73/ J.N. Brown, R.L. Towns und L.M. Trefonas, J. Am. Chem.
Soc. 92 (1970) 7436
- /74/ W. Dittmar, J. Sauer und A. Steigel, Tetrahedron Lett.
1969 5171
- /75/ W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll und
J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1970 1623
- /76/ R. Dyllick-Brenzinger, J.F.M. Oth, H.D. Fühlhuber,
C. Gousetis, T. Troll und J. Sauer, Tetrahedron Lett.
1978 3907
- /77/ H.D. Fühlhuber, C. Gousetis, T. Troll und J. Sauer,
Tetrahedron Lett. 1978 3903
- /78/ H.D. Fühlhuber, C. Gousetis, J. Sauer und H.J. Lindner,
Tetrahedron Lett. 1979 1299
- /79/ D.J. Anderson und A. Hassner, J. Chem. Soc., Chem.
Commun. 1974 45

- /80/ G.C. Johnson und R.H. Levin, Tetrahedron Lett. 1974 2303
- /81/ M. Takahashi, N. Suzuki und Y. Igari, Bull. Chem. Soc. Japan 48 (1975) 2605
- /82/ D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert und J. Sauer, Angew. Chem. 92 (1980) 464
- /83/ L.A. Paquette und J.F. Kelly, Tetrahedron Lett. 1969 4509
- /84/ L.A. Paquette, M.R. Short und J.F. Kelly, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 7179
- /85/ M.G. Barlow, R.N. Haszeldine und J.A. Pickett, J. Chem. Soc., Perkin Trans I 1978 378
- /86/ W.S. Wilson und R.N. Warrener, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972 211
- /87/ T. Sasaki, K. Kanematsu und T. Kataoka, J. Org. Chem. 40 (1975) 1201
- /88/ W. Friedrichsen und H. von Wallis, Tetrahedron 34 (1978) 2509
- /89/ M. Bachmann und H. Neunhoeffter, Liebigs Ann. Chem. 1979 675
- /90/ G. Seitz und T. Kämpchen, Chem. Ztg. 99 (1975) 292
- /91/ G. Seitz und T. Kämpchen, Arch. Pharm. 311 (1978) 728
- /92/ G. Seitz und T. Kämpchen, Arch. Pharm. 309 (1976) 679
- /93/ D.N. Reinhoudt und C.G. Kouwenhoven, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93 (1974) 321
- /94/ G. Seitz und T. Kämpchen, Chem. Ztg. 99 (1975) 503
- /95/ G. Seitz, T. Kämpchen und W. Overheu, Arch. Pharm. 311 (1978) 786
- /96/ T. Ban, K. Nagai, Y. Miyamoto, K. Harano, M. Yasuda und K. Kanematsu, J. Org. Chem. 47 (1982) 110

- /97/ A.G. Anastassiou und S.J. Girgenti, *Angew. Chem.* 87
(1975) 842
- /98/ A.G. Anastassiou und E. Reichmanis, *J. Chem. Soc.,
Chem. Commun.* 1976 313
- /99/ J.F. Geldard und F. Lions, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 318
- /100/ L.F. Fieser und M.J. Haddadin, *Can. J. Chem.* 43 (1965)
1599
- /101/ R.N. Warrener, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2346
- /102/ K. Conrow, *Org. Synth.* 43 (1963) 101
- /103/ W.E. Doering und L.H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957)
352
- /104/ G.M. Priestley und R.N. Warrener, *Tetrahedron Lett.*
1972 4295
- /105/ M.N. Paddon-Row und R.N. Warrener, *Tetrahedron Lett.*
1974 3797
- /106/ H. Tanida, T. Irie und K. Tori, *Bull. Chem. Soc. Japan*
45 (1972) 1999
- /107/ T. Sasaki, T. Manabe und S. Nishida, *J. Org. Chem.* 45
(1980) 476
- /108/ T. Sasaka, K. Kanematsu, K. Hayakawa und M. Sugiura,
J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 355
- /109/ W. Bock, *Dissertation, Erlangen* 1974
- /110/ K.N. Houk und R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 92
(1970) 4143
- /111/ M. Pomerantz und G.W. Gruber, *J. Org. Chem.* 33 (1968)
4501
- /112/ H. Wagner, *Dissertation, Erlangen* 1968

- /113/ R.K. Hill und R.M. Carlson, J. Org. Chem. 30 (1965)
2414
- /114/ W.O. Jones, J. Chem. Soc. 1954 1808
W. Sanne und O. Schlichting, Angew. Chem. 75 (1963) 156
- /115/ F.A.L. Anet und L. Kozerski, J. Am. Chem. Soc. 95
(1973) 3407
- /116/ W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel,
Liebigs Ann. Chem. 560 (1948) 1
- /117/ G.I. Fray und D.P.S. Smith, J. Chem. Soc. 1969 2710
- /118/ H.E. Zimmerman, R.S. Givens und R.M. Pagni,
J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 6096
- /119/ J.A. Elix und M.V. Sargent, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969)
4734
- /120/ O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 486 (1931) 191
- /121/ K. Alder und H.F. Rickert, Liebigs Ann. Chem. 543
(1940) 1
- /122/ P. Yates und P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 4436
- /123/ S.J. Cristol und N.L. Hause, J. Am. Chem. Soc. 74
(1952) 2193
- /124/ L. Friedman und F.M. Logullo, J. Am. Chem. Soc. 85
(1963) 1549
- /125/ H. Wollweber in Houben-Weyl, Methoden der organischen
Chemie, Bd. V/1c, S. 1083, Georg Thieme Verlag
Stuttgart 1970
- /126/ S.J. Cristol und R.K. Bly, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960)
6155
- /127/ A. Gorgues und A. le Coq, J. Chem. Soc., Chem. Commun.
1979 767

- /128/ R.C. Cookson und N.S. Wariyar, J. Chem. Soc. 1956 2302
- /129/ K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann und E. Winkelmann, Liebigs Ann. Chem. 551 (1942) 80
- /130/ Organikum, S. 289, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1972
- /131/ C.S. Marvel und G.E. Hartzell, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 448
- /132/ R. Seka und O. Tramposch, Chem. Ber. 75 (1942) 1379
- /133/ K. Alder, H. Krieger und H. Weiß, Chem. Ber. 88 (1955) 144
- /134/ A.C. Cope, N.A. Le Bel, Hiok-Huang Lee und W.R. Moore, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4720
- /135/ A.C. Cope, C.L. Bumgardner und E.E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4729
- /136/ A.C. Cope und E.M. Acton, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 355
- /137/ M. Hanack, S. Bocher und A. Nierth, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. V/1b, S. 238, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972
- /138/ C.A. Grob, H. Kny und A. Gagneux, Helv. Chim. Acta 40 (1957) 130
- /139/ P. von R. Schleyer und J. Daub, Angew. Chem. 80 (1968) 446
- /140/ P.K. Freeman, D.M. Balls und D.J. Brown, J. Org. Chem. 33 (1968) 2211
- /141/ M.C. Kloetzel und H.L. Herzog, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 1991

- /142/ K. Takeda, K. Kitahonoki, M. Sugiura und Y. Takano,
Chem. Ber. 95 (1962) 2344
- /143/ G.O. Schenck, J. Kuhls, S.P. Mannsfeld und C.H. Krauch,
Chem. Ber. 96 (1963) 813
- /144/ H. Gerlach und W. Müller, Helv. Chim. Acta 55 (1972)
2277
- /145/ C. Weitemeyer und A. de Meijere, Angew. Chem. 88
(1976) 721
- /146/ R. Gompper und K.H. Etzbach, Angew. Chem. 90 (1978) 630
- /147/ G. Hilgetag und R. Philippson, Monatsber. Deut. Akad.
Wiss. Berlin 6 (1964) 585
- /148/ M. Bögemann, S. Petersen, O.E. Schultz und H. Söll
in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. IX,
S. 807, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955
- /149/ C.W. Jefford, T.W. Wallace und M. Acar, J. Org. Chem.
42 (1977) 1654
- /150/ L. Denivelle und R. Fort, Bull. Soc. Chim. Fr. 1957 724
- /151/ C.A. Grob und A. Weiß, Helv. Chim. Acta 43 (1960) 1390
- /152/ R.C. Cookson und N.S. Wariyar, Chem. Ind. 1955 915
- /153/ R.C. Cookson und N.S. Wariyar, J. Chem. Soc. 1957 327
- /154/ M.O. Abdel-Rahman, M.A. Kira und M.N. Tolba,
Tetrahedron Lett. 1968 3871
- /155/ Spende der BASF
- /156/ K. Kitahonoki und Y. Takano, Tetrahedron Lett. 1963
1597
- /157/ M.J. Haddadin, B.J. Agha und R.F. Tabri, J. Org. Chem.
44 (1979) 494

/158/ K. Somekawa, H. Uemura und S. Kumamoto, Kogyo Kagaku
Zasshi 72 (1969) 2012; CA 72 (1970) 21379g

/159/ H.J. Sims, Rohm & Haas Co., US P.,
CA 60 (1964) 7934

/160/ H.J. Sims, Rohm & Haas Co., US P.,
CA 61 (1964) 8206

Lebenslauf

Name: Alfred Thieret

Geburtsdatum: 10. März 1943

Geburtsort: Lichtenfels

Familienstand: verheiratet, ein Kind

Schul Ausbildung: 5 Jahre Volksschule in Seubelsdorf
1954 - 1963 Gymnasium in Lichtenfels
Juli 1963 Reifezeugnis

Studium: ab Wintersemester 1963/64 Studium der Chemie
an der Universität Erlangen
Diplom-Chemiker-Vorprüfung: Dezember 1966
Diplom-Chemiker-Hauptprüfung: November 1977
Diplomarbeit: Dezember 1977 bis Dezember 1978
bei Prof. Dr. K. Geibel
Diplomzeugnis: 12. Januar 1979
anschließend Doktorarbeit

